Untersuchung polymorpher Körper.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des philosophischen Doctorgrades

der

hohen philosophischen Facultät II. Sect.

der

königl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 1. Juli 1902

von

Balthasar Gossner

aus Hürben, königl. Bez.-A. Krumbach.

ACAD. LANDRAT. KURL

Mit acht Figuren im Text.

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1903.

Sonderabdruck aus:
»Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.« XXXVIII. Bd., Heft 1/2.

Einleitung.

Die allgemeine Beobachtung, welche die erste Anwendung krystallographischer Methoden auf die Untersuchung chemischer Verbindungen ergab, war, dass ein und derselbe Körper immer wieder in derselben Krystallform auftrat und dass andrerseits chemisch verschiedene Körper auch verschiedene Krystallformen zeigten. Auf Grund der Thatsache, dass besonders Mineralien, auf jede beliebige Weise entstanden, immer dieselbe Krystallform zeigten, glaubte sich Haüy zu dem Satze berechtigt, dass jedem Körper von bestimmter chemischer Zusammensetzung auch eine bestimmte, ihm eigene Krystallform zukomme. Den ersten Widerspruch gegen diesen Satz bot der kohlensaure Kalk, welcher als Kalkspath und als Aragonit in zwei verschiedenen Formen krystallisirt. Durch die Analysen von verschiedenen Forschern (Klaproth, Thénard, Vauquelin u. a.) war die chemische Identität der beiden Mineralien ohne allen Zweifel festgestellt. Versuche, eine Deutung dieser Erscheinung zu geben, hatten lange Zeit wenig Erfolg. Einige Forscher glaubten die Ursache in einem kleinen Gehalt von Strontium suchen zu müssen, der sich nach den Analysen mehrerer Autoren fast immer im Aragonit vorfand, indem sie annahmen, dass das kohlensaure Strontium, der Strontianit, der um jene Zeit entdeckt wurde, dem kohlensauren Kalk seine Krystallform aufzwinge. Haüy, der auf seinem Satze beharrte, musste die Erscheinung unerklärt lassen. Die Widersprüche gegen den Haüy'schen Satz mehrten sich, als Mitscherlich[1]) 1821 künstlich Körper erhielt, die ohne Zweifel gleiche chemische Zusammensetzung und doch ganz verschiedene Krystallform zeigten. Es war das phosphor-

1) Ann. Chim. 1821, **19**, 350.

saure Natron $PO_4NaH_2.H_2O$, das in zwei rhombischen Modificationen bekannt ist. Bald folgte die Entdeckung einer monoklinen Modification des Schwefels[1]); später wurde von Mitscherlich HgJ_2 in einer gelben und einer rothen Modification beobachtet[2]). An Stelle des alten Satzes von Haüy stellte Mitscherlich auf Grund experimenteller Untersuchung den Satz, »dass ein und derselbe Körper, der aus denselben Stoffen nach denselben Proportionen zusammengesetzt ist, zwei verschiedene Formen annehmen kann«. Die Erscheinung wurde später mit dem Namen Dimorphie bezeichnet. Die allgemeinere Bezeichnung Polymorphie ergab sich, als auch Körper mit mehr als zwei Modificationen gefunden wurden. Sie erstreckte sich auch auf das Gebiet der Kohlenstoffchemie, als Zincke[3]) zwei krystallographisch und physikalisch verschiedene Modificationen des Benzophenons entdeckte und von Bodewig[4]) der erste dimorphe Körper aus der organischen Chemie, das Paratolylphenylketon, in beiden Modificationen gemessen wurde.

Zahlreiches Thatsachenmaterial auf dem Gebiete der Polymorphie lieferten die Arbeiten von Frankenheim (1837, 1839, 1854), der eine grosse Anzahl dimorpher Körper beobachtete. Allein ausser der Beobachtung, dass die verschiedenen Modificationen im festen Zustande in einander überzuführen sind, die Haüy schon beim Aragonit gemacht hatte, und ausser der Bestätigung der von Mitscherlich beobachteten Umwandlungserscheinungen, besonders der Verschiedenheit im spec. Gewicht, trugen seine Untersuchungen zur Klarstellung wenig bei. Bedeutend erfolgreicher waren die Untersuchungen von O. Lehmann[5]). Er hat die Fälle von Polymorphie auf dem Gebiete der organischen und unorganischen Chemie bedeutend vermehrt. Hinsichtlich der Beziehung der einzelnen Modificationen zu einander stellte Lehmann die allgemeine Thatsache fest, dass dieselben durch Temperaturänderung, wenn auch theilweise nur einseitig, in einander umgewandelt werden können. Er theilt die polymorphen Körper nach diesem Verhalten in zwei Gruppen, in enantiotrope und monotrope. Bei der ersteren Gruppe können die einzelnen Modificationen durch Temperaturänderung beliebig in einander übergeführt werden. Für die Umwandlung existirt eine bestimmte Temperatur, die Umwandlungstemperatur. Ober-

---

1) Ann. Chim. 1823, **24**, 264.

2) Pogg. Ann. 1833, **28**, 116. Hierbei giebt Mitscherlich bereits nähere Angaben über den Verlauf der Umwandlung und legt auch schon besonderes Gewicht darauf, dass dieselbe scharf verläuft und plötzlich erfolgt unter Volumenänderung, welche er als die Folge einer verschiedenen Anordnung der Theile bezeichnet.

3) Ber. d. d. chem. Ges. 1871, 576.

4) Pogg. Ann. 1876, **158**, 232.

5) Diese Zeitschr. 1877, **1**, 43, 97, 626; 1880, **4**, 609 u. s. w. Siehe auch Lehmann, Molekularphysik.

halb oder unterhalb derselben ist immer nur die eine Modification beständig Doch kann eine Modification auch ausserhalb ihres Existenzgebietes bestehen; sie befindet sich dann im labilen Zustande und geht durch den geringsten äusseren Anlass in die stabile Form über. Bei den monotropen Körpern ist die Umwandlung nur einseitig möglich. Die eine Modification ist also immer die stabile, die andere immer die labile. Nur diese kann in die erstere umgewandelt werden. Ihre Bildung ist nur zufällig; sie bildet sich besonders leicht aus dem unterkühlten Schmelzfluss; nothwendig dafür ist, dass jeder Keim der stabilen Form ausgeschlossen ist; ihre Beständigkeit schwankt innerhalb weiter Grenzen. Die Häufigkeit ihrer Bildung beim Erstarren eines unterkühlten Schmelzflusses erklärt sich nach dem allgemein von Ostwald[1]) aufgestellten Prinzip, dass beim Uebergange eines Zustandes in einen anderen sich immer derjenige bildet, der mit der geringsten Energieänderung verbunden ist, dass also immer die Form mit der nächstgrössten freien Energie entsteht.

Auf die grosse Analogie, die zwischen Umwandlung und Schmelzen, beziehungsweise Erstarren besteht, hat bereits Lehmann aufmerksam gemacht. Alle drei Erscheinungen verlaufen unter Wärmetönung und plötzlicher Volumenänderung. Die Umwandlungswärme ist von Lehmann besonders beim $NO_3.NH_4$ beobachtet worden und seitdem für viele Fälle quantitativ bestimmt worden. Die Analogie der Umwandlungstemperatur mit der Schmelztemperatur wurde noch durch spätere Beobachtungen erweitert, besonders durch die Beobachtung, dass auch die Umwandlungstemperatur vom Druck abhängig ist. Reicher[2]) wies beim Schwefel nach, dass durch Zunahme des Druckes die Umwandlungstemperatur sinkt. Beim *AgJ* liegt nach Mallard und Le Chatelier[3]) unter einem Drucke von 3000 Atmosphären die Umwandlungstemperatur bei 20° C., während sie bei gewöhnlichem Druck bei 146° liegt. Eine Umwandlungscurve wurde für *AgJ*, $NO_3.NH_4$, Schwefel u. s. w. von Tammann[4]) bestimmt. Dass hiernach auch durch blossen Druck schon Umwandlung hervorgebracht werden kann, hat F. Kreutz[5]) an mehreren Mineralien experimentell nachgewiesen. Spring[6]) wandelte durch Druck schwarzes Quecksilbersulfid in rotes um.

Zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur wurden verschiedene Methoden verwendet[7]). Dieselben gründen sich darauf, dass bei der Umwandlung

1) Zeitschr. phys. Chemie 1897, **22**, 307.

2) Diese Zeitschr. 1884, **8**, 593.

3) Compt. rend. 1884, **99**, 157; Ref. diese Zeitschr. 1886, **11**, 658.

4) Wied. Ann. 1899, **68**, 553.

5) Diese Zeitschr. 1888, **5**, 236.

6) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1894, **7**, 382.

7) Eine ausführliche Beschreibung derselben giebt B. Roozeboom in seinem Buche »Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenregel«. Braunschweig 1891, **1**, 112—127. Vieweg u. Sohn.

eine Unstetigkeit in irgend einer physikalischen Eigenschaft oder allgemeiner: eine Aenderung im Energiegehalte auftritt. Auf die plötzliche Volumenänderung gründet sich die dilatometrische Methode von van't Hoff. Die thermometrische Methode von Hittorf gründet sich auf die Wärmeentwickelung bei der Umwandlung. Der optischen Methode von Lehmann und Schwarz liegt die plötzliche Aenderung in der Licht- beziehungsweise Doppelbrechung zu Grunde. Die elektrische Methode von Hittorf beruht auf der plötzlichen Aenderung in der Leitfähigkeit. Auf der Verschiedenheit der Löslichkeit beruhen die Umwandlungselemente und die Methode der directen Bestimmung der Löslichkeitscurve.

Vom rein physikalischen Standpunkte aus ist für die Beziehungen oder vielmehr Verschiedenheiten zwischen zwei Modificationen ein reiches Beobachtungsmaterial vorhanden. Weit weniger ist die Frage untersucht, ob eine krystallographische Beziehung zwischen zwei dimorphen Formen besteht. In zahlreichen Fällen ist eine grosse Aehnlichkeit in der äusseren Form und den Winkeln mancher dimorpher Modificationen nicht zu verkennen. Kohlenstofftetrabromid, CBr_4 — um nur ein Beispiel anzuführen —, das kubisch und monoklin krystallisirt, nähert sich in seiner monoklinen Form in Combination und Winkeln sehr dem regulären Oktaëder. Eine Gesetzmässigkeit hat sich hier jedoch nicht ergeben, da in noch mehr Fällen eine krystallographische Aehnlichkeit nicht zu beobachten ist. Scacchi hat deswegen für dimorphe Substanzen, die krystallographisch ähnlich sind, die Bezeichnung Polysymmetrie gewählt. Wyrouboff hat für eine Reihe von Substanzen, besonders für solche mit Drehungsvermögen, zwei oder mehr Formen beobachtet, die grosse Aehnlichkeit zeigen, und zugleich nachgewiesen, dass beide Formen in Wirklichkeit nicht verschieden sind, sondern dass die höher symmetrische aus Zwillingsindividuen der niedriger symmetrischen aufgebaut ist (Pseudosymmetrie). Bei wirklich polymorphen Substanzen ist nur in seltenen Fällen krystallographische Aehnlichkeit beobachtet. Dagegen ist von grösserem Interesse die Frage, in welcher Weise die Umwandlung einer Form in die andere verläuft, ob mit anderen Worten die zweite Modification in bestimmter Weise gegen die erste orientirt ist. Als ein Beispiel einer bestimmten Orientirung beider Formen gegen einander kann der Boracit gelten. Bei ihm sind nach Baumhauer[1]) und Mallard[2]) die rhombischen Individuen in ganz bestimmter Weise, und zwar in zwei ganz verschiedenen Anordnungen, gegen die Flächen der kubischen Form orientirt. Lehmann beobachtete wiederholt mikroskopisch, dass bei der Umwandlung die neue Modification in bestimmter Weise aus der ursprünglichen entsteht.

---

1) Diese Zeitschr. 1879, **3**, 337.

2) Ann. Min. 1876, **10**; Ref. diese Zeitschr. **1**, 309.

Bei der Prüfung der Frage, ob hier eine Gesetzmässigkeit vorliege, hat Scacchi, wie schon erwähnt, die polysymmetrischen Körper von den wirklich dimorphen unterschieden. Bei den ersteren bildet sich die zweite Form immer in gesetzmässiger Orientierung aus der ersten; bei den dimorphen Körpern liegen dagegen bei der Umwandlung die zweiten Krystalle regellos gegen die ersten. Wyrouboff weist ebenfalls darauf hin, dass bei manchen polymorphen Umwandlungen der Krystall vollkommen klar bleibt, bei anderen dagegen immer trüb wird (polymorphisme directe, polymorphisme indirecte), ohne jedoch für die Erscheinung Vorhandensein oder Fehlen einer bestimmten Orientirung in beiden Formen als Ursache zu bezeichnen.

Eine allgemeine Gesetzmässigkeit hat sich also hier nicht feststellen lassen. Diese Thatsache erklärt sich daraus, dass die Umwandlung immer sprungweise und rasch verläuft; wir erhalten in Folge dessen bei der Umwandlung eines Krystalls in die zweite Modification immer nur ein Aggregat derselben und nie einen einheitlichen Krystall. Zwei Momente sind jedoch beobachtet, die eine gewisse Gesetzmässigkeit bei der Umwandlung zweier Modificationen andeuten. Es ist das erstens die Thatsache, dass in fast allen Fällen die Umwandlung in dem Sinne verläuft, dass bei höherer Temperatur die höher symmetrische Form entsteht. Als Beispiel sei nur die Gruppe der Nitrate von K, NH_4, Tl u. s. w. erwähnt, die zum Theil in vier Modificationen bekannt sind, deren Symmetrie mit steigender Temperatur zunimmt. Das zweite Moment besteht darin, dass es polymorphe Körper giebt, bei denen die Umwandlung erfolgt, ohne dass dabei die Einheitlichkeit des Krystalls verloren geht; er bleibt vielmehr dabei vollkommen klar und durchsichtig. Es entsteht direct aus dem ursprünglichen Krystall ein neuer Krystall oder wenigstens ein Krystallstück der zweiten Form. In diesem Falle wäre es also möglich, durch directe Beobachtung die Orientirung beider Krystalle gegen einander festzustellen. Als Beispiel[1]) eines solchen Falles wird im Folgenden das Thalliumjodür beschrieben. Allein Versuche, die beiden Modificationen mit einander zu vergleichen, scheiterten an dem Mangel von brauchbaren Krystallen der bei gewöhnlicher Temperatur bestehenden Form. Es musste also die Frage, ob wirklich die Umwandlung im Sinne einer bestimmten krystallographischen Orientirung verläuft, auch in diesem einfachsten Falle noch unentschieden bleiben.

Die Frage nach dem Wesen der Polymorphie wurde von verschiedenen Autoren sehr verschieden beantwortet. Mitscherlich, ihr Entdecker, spricht

1) Ein weiteres Beispiel bietet vielleicht das schwefelsaure Lithium SO_4Li_2 (Wyrouboff, Bull. soc. min. franç. 1890, **13**, 317; Ref. diese Zeitschr. **21**, 284). Dasselbe ist monoklin, mit oktaëderähnlichen Winkeln und Formen, über 500° kubisch und zeigt die Erscheinung, die Wyrouboff als polymorphisme directe bezeichnet. Es ist zu vermuthen, dass hier einfach bei der Umwandlung ein wirkliches Oktaëder entsteht, jedoch ist dies nicht näher untersucht.

sich nur unklar aus. »Verschiedene Formen sollen nämlich entstehen, je nachdem die Lage der Atome zu einander verschieden ist.« Es ist hiernach also chemische Isomerie die Ursache der Polymorphie, ebenso wie chemische Identität d. h. »die gleiche Anzahl der Atome«, »in gleicher Weise verbunden« gleiche Krystallform d. h. Isomorphie hervorbringt. Pasteur[1]) lässt nur solche Körper als dimorph gelten, deren Modificationen krystallographische Aehnlichkeit aufweisen, während er bei den übrigen Fällen als Ursache der verschiedenen Krystallformen chemische Isomerie annimmt.

Bravais[2]) war der Erste, der darauf hindeutete, dass zwischen Isomerie und Dimorphismus ein Unterschied bestehe. Eine Erklärung für den Dimorphismus vermuthet er in einer verschiedenen Anordnung identischer Moleküle. Er sagt am Schluss seiner citirten Abhandlung: »Ich beschränke mich hier darauf, die polyatomige Form der Moleküle des krystallisirten Körpers als das zu bezeichnen, was die Art der Symmetrie der entsprechenden krystallinischen Schaar bestimmt; dieselbe Ursache, in ihre weiteren Consequenzen verfolgt, erklärt in einfacher Weise die Gesammtheit der Erscheinungen . . . . und des Dimorphismus. Wenn sie auch noch nicht völlig das so schwierige Problem des Dimorphismus löst, so deutet sie doch wenigstens an, auf welche Weise man suchen muss, den Dimorphismus von der Isomerie zu unterscheiden, und sie lässt erkennen, dass, in gewissen Fällen, der eigentliche Dimorphismus, d. h. die Krystallisation identischer Molekel in zwei verschiedenen Krystallsystemen . . . ., wohl zulässig ist.«

Bravais hat damit im Princip als der Erste eine Ansicht ausgesprochen, wenn auch vorerst ohne experimentelles Beweismaterial, die sich in der Zukunft als am meisten den Thatsachen entsprechend erwiesen hat und die dann von verschiedenen Forschern näher modificirt wurde.

Vorerst lagen jedoch, wie schon erwähnt, zu wenig experimentelle Untersuchungen über polymorphe Substanzen vor, besonders in rein physikalischer Hinsicht, und deshalb behielt auch die Theorie von Mallard, für die einige krystallographische Beobachtungen zu sprechen schienen, die Oberhand. Mallard nimmt bekanntlich an, dass von zwei dimorphen Modificationen, die verschiedene Symmetrie besitzen, die höher symmetrische aus aus der weniger symmetrischen durch innige Zwillingsbildung sich aufbaut, die so weit geht, dass von einer Lamellirung nichts mehr zu sehen ist. Nach dieser Theorie wäre zu erwarten, dass zwei Modificationen dieselben physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, spec. Gewicht, Löslichkeit u. s. w.) zeigen. Die Untersuchung von polymorphen Laboratoriumspräparaten ergab jedoch gerade das Gegentheil, wie oben bereits erwähnt wurde. Mallard

1) Ann. Chim. Phys. 1848, **23**, 1—4, 267.

2) Abhandlung über die Systeme von regelmässig auf einer Ebene oder im Raume vertheilten Punkten. Ostwald's Klassiker Nr. 29, S. 139.

hat diesen Widerspruch gegen seine Theorie auch selbst bald erkannt. Er hat daher auch im Laufe der Zeit seine Anschauungen verschiedentlich modificirt; allein der Grundgedanke seiner Theorie ist derselbe geblieben, ohne eine präcisere Fassung desselben, die den Widerspruch mit den beobachteten Thatsachen einwurfsfrei lösen könnte. Mallard beschränkte seine Theorie später auf eine bestimmte Anzahl von Körpern und ist geneigt, für ausgesprochen polymorphe Körper chemische Polymerie anzunehme. Wie die Mallard'sche Theorie wirklich gewisse, der Polymorphie ähnliche krystallographische Erscheinungen allein richtig zu deuten vermag, werden wir später sehen.

Es war nun gerade eine Reihe von Mineralien, besonders die Feldspäthe, welche diese der Polymorphie ähnliche Erscheinung zeigten und für die deshalb die Mallard'sche Theorie die beste Erklärung bot. Deshalb hat diese Theorie lange Zeit Anklang gefunden. Ihr haben sich angeschlossen Sohncke und Groth, und in der That war es möglich, in höchst einfacher Weise Fälle von vermeintlicher Dimorphie durch polysynthetische Zwillingsbildung zu erklären.

Als, wie schon erwähnt, zahlreiche Fälle nachgewiesen waren, bei denen die beiden Modificationen physikalisch vollkommen verschieden waren, erwies sich die Mallard'sche Theorie als nicht ausreichend. Später hat allerdings Wyrouboff[1]) besonders für circularpolarisirende Substanzen gezeigt, wie sie aus niedriger symmetrischen Individuen in der von Mallard angedeuteten Weise sich aufbauen (Pseudosymmetrie). Beckenkamp[2]) will für solche Substanzen, welche gleiches spec. Gewicht besitzen, die Erklärungsweise von Mallard gelten lassen. In dieser Abhandlung werden wir selbst eine Reihe von Beispielen kennen lernen, die bei vollständiger physikalischer Identität zwei krystallographisch verschiedene Formen besitzen und für welche die directe Beobachtung ergab, dass die eine, höher symmetrische Form aus der niedriger symmetrischen nach der Theorie von Mallard entsteht.

Zur Prüfung der Frage, wodurch bei wirklich physikalisch verschiedenen Modificationen die Verschiedenheit der Krystallform zu Stande kommt, nimmt Lehmann an, dass ein Krystall sich nicht aus einfachen, chemischen Molekülen, sondern aus physikalischen Molekülen aufbaut, die sich aus mehreren chemischen zusammensetzen. Physikalisches Molekül ist nach Lehmann »dasjenige kleinste Theilchen, welches durch mechanische Theilung entstanden gedacht werden kann«. Auf der Verschiedenheit dieser physikalischen Moleküle beruht nun die Erscheinung der Polymorphie und wird demgemäss mit dem

1) Bull. soc. min. 1890, **13**, 215, Ref. diese Zeitschr. **21**, 277; Ann. Chim. Phys. 1886 (6), **8**, 340, Ref. diese Zeitschr. **14**, 100; Bull. soc. min. franç. 1885, **8**, 78, Ref. diese Zeitschr. **12**, 313.

2) Diese Zeitschr. 1901, **34**, 633.

Namen »physikalische Isomerie«[1]) bezeichnet. Diese physikalische Isomerie kann zwei Ursachen haben: die physikalischen Moleküle sind aus einer verschiedenen Anzahl chemischer Moleküle aufgebaut — physikalische Polymerie, oder die physikalischen Moleküle sind aus derselben Anzahl von chemischen Molekülen aufgebaut, jedoch in verschiedener Anordnung — physikalische Metamerie. Ueber die Kräfte, die bei der Umwandlung eine Rolle spielen, die im ersteren Falle durch einen Zerfall in kleinere Molekülcomplexe, im letzteren durch eine Neuanordnung der chemischen Moleküle im physikalischen bedingt ist, sagt uns diese Theorie nichts. Später hat Lehmann seine Ansicht über die Art und Weise, wie solche verschiedene physikalische Moleküle zu Stande kommen können, näher ausgesprochen. Er stellt den Satz auf: »Kein Körper besitzt mehr als eine Krystallform.« »Zeigen zwei Körper verschiedene Krystallformen, so sind sie chemisch verschieden, sei es als atomistische oder molekulare Verbindungen.« Die Kräfte, welche bewirken, dass zwei verschiedene »physikalische Moleküle« entstehen, sind nach Lehmann also chemischer Natur; darnach wäre chemische Verschiedenheit, also chemische Isomerie, die Ursache der Polymorphie. Eine ähnliche Anschauung vertritt später auch Wyrouboff[2]), indem er die Vermuthung ausspricht, dass zwischen Isomerie und Polymorphie vielleicht kein wesentlicher Unterschied besteht.

Einwandfreie Beobachtungen über die Aenderung der Molekülgrösse bei der Umwandlung polymorpher Formen liegen bis jetzt nicht vor. Rothmund[3]) glaubt, auf Grund der Umwandlungserscheinungen von Mischungen von CBr_4 mit CCl_4, dass CBr_4 in beiden Modificationen aus der gleichen Anzahl von Molekülen besteht; doch hat bereits Bodländer[4]) dagegen einen gewichtigen Einwurf gemacht, nach dem die Vermuthung Rothmund's als nicht bewiesen gelten muss. Nach Wolf Müller[5]) stellt sich, allerdings auch nur unter gewissen Voraussetzungen, die Umwandlung des Ammoniumnitrats bei 32° als ein Zerfall vierfacher Moleküle in dreifache dar. Es ist also auch hiernach ein Zerfall grösserer Molekülcomplexe nicht bewiesen. Schaum[6]) hält sogar einen solchen Zerfall auf Grund einiger von Würfel[7]) über die Grösse der Krystallmoleküle angestellter Betrachtungen für unwahrscheinlich. Er erklärt daher das Wesen der physikalischen Isomerie dadurch, dass chemisch und physikalisch völlig identische Moleküle nach verschiedenen Gesetzen, d. h. nach verschiedenen Punktsystemen angeordnet

1) Die Bezeichnung rührt von Zincke her.
2) Bull. soc. min. franç. 1885, **8**, 398; Ref. diese Zeitschr. **13**, 659.
3) Zeitschr. phys. Chemie 1897, **24**, 705; Ref. diese Zeitschr. **32**, 86.
4) N. Jahrb. f. Min. etc. 1898, Beil.-Bd. **12**, 100. Ref. diese Zeitschr. **33**, 193.
5) Zeitschr. f. phys. Chemie 1899, **31**, 354; Ref. diese Zeitschr. **35**, 380.
6) K. Schaum, Die Arten der Isomerie. Habilitationsschrift Marburg 1897.
7) Inaug.-Diss. Marburg 1896; Ref. diese Zeitschr. **30**, 634.

sind. Wie diese Anschauung thatsächlich mit der Theorie der Krystallstructur in Einklang zu bringen ist, hat Barlow[1]) gezeigt. Nach Barlow stellt sich die homogene Structur eines Krystalls im einfachsten Falle als eine regelmässige Anhäufung von Kugeln dar, mit bestimmten physikalischen Eigenschaften. In complicirteren Fällen sind verschiedene Arten von Kugeln vorhanden; ihre relativen Umfänge bedingen die specifische Art der homogenen Structur. Durch Wechsel der Bedingungen kann nun die Grösse der verschiedenen Kugeln verschiedentlich geändert werden. Tritt diese Aenderung so ein, dass eine bestimmte Anordnung sich nicht mehr im Gleichgewicht befindet, so muss nach Ueberschreiten des hierfür charakteristischen Punktes Uebergang in eine andere Gleichgewichtslage eintreten. Wie sich hieraus die Umwandlung polymorpher Formen erklärt, soll hier nicht näher auseinandergesetzt werden; Barlow selbst hat mehrere Fälle unterschieden.

Der Unterschied zwischen der Auffassung von Lehmann und der von Schaum besteht im Wesentlichen darin, dass Schaum mehr nur eine Definition der Erscheinung der Polymorphie giebt, während sich Lehmann auch über die Ursache dieser Erscheinung auslässt, und zwar ist der Unterschied zwischen zwei Formen bedingt durch chemische Verschiedenheit, ebenso wie der feste und flüssige Zustand als chemisch verschieden betrachtet werden. Auf die Analogie der Umwandlung mit der Schmelzung wurde schon wiederholt hingewiesen; dieselbe ist in der That eine vollständige und kann kurz dadurch charakterisirt werden, dass kein continuirlicher Uebergang zwischen fest und flüssig und ebenso nicht zwischen zwei festen Modificationen besteht. Man ist bis jetzt gewohnt, den festen und flüssigen Zustand als zwei verschiedene Phasen einer und derselben chemischen Verbindung zu betrachten. Ueber die Molekulargrösse in beiden Formen wird hierbei nichts ausgesagt, da es auch bis jetzt nicht möglich war, einwandfreie Molekulargewichtsbestimmungen in festem Zustande zu machen. Jedoch unterscheidet sich der Uebergang flüssig-fest vollkommen von einer chemischen Reaction, die ja bei jeder Temperatur verläuft, wie etwa die Polymerisirung oder die Umwandlung des gelben und rothen Phosphors ist[2]), so dass wir genöthigt sind, den Uebergang fest-flüssig nicht als chemische Reaction im gewöhnlichen Sinne zu betrachten. Welches die hierbei thätigen Kräfte sind, ist unbekannt. Die vollständige Analogie einer polymorphen Umwandlung mit den Schmelzerscheinungen ergiebt, dass beim Uebergange zweier fester Modificationen dieselben Kräfte thätig sind, unter deren Einfluss der amorphe Zu-

1) Geometr. Untersuchungen über eine mechan. Ursache der Homogenität u. s. w. Diese Zeitschr. 1898, **29**, 479.

2) Schenck (Ber. d. d. chem. Ges. 1902, **35**, 354) hat den Reactionsverlauf bei der Umwandlung des rothen und gelben Phosphors untersucht und dadurch den Nachweis erbracht, dass beide im Verhältniss der Polymerie stehen.

stand in den krystallisirten übergeht. So lange wir die Vorgänge beim Uebergang fest-flüssig nicht kennen, können wir auch diejenigen bei einer polymorphen Umwandlung nicht näher bezeichnen. Das Einzige, was sich hieraus für die Beurtheilung der Polymorphie ergiebt, ist, dass wir jede polymorphe Form als gleichberechtigt neben dem flüssigen Zustande betrachten müssen. Wir können hiernach folgende Definition aufstellen: Polymorphie ist die Eigenschaft einer chemischen Verbindung, in verschiedenen krystallisirten Phasen existiren zu können.

Dadurch sind die polymorphen Substanzen deutlich von den isomeren unterschieden. Doch ist der Nachweis, dass wir es mit zwei festen Phasen ein und derselben chemischen Substanz und nicht mit zwei Isomeren zu thun haben, nicht immer einfach zu erbringen. Die Umwandlung verläuft eben nicht immer so rasch, wie der Uebergang fest-flüssig, aus dem einleuchtenden Grunde, dass im festen Zustande die Beweglichkeit der kleinsten Theilchen gegen einander geringer ist als im flüssigen Zustande. Bei Substanzen, die sich rasch umwandeln, sowohl bei monotropen wie bei enantiotropen, ist allerdings der Nachweis eines discontinuirlichen Ueberganges leicht zu ermitteln. Doch giebt es bekanntlich auch eine Anzahl von Substanzen mit sehr träger Umwandlung. Wegscheider[1]) hat deshalb nach einem allgemeinen Kennzeichen der Polymorphie gesucht. Es sei hier nur erwähnt, dass mit den von Wegscheider aufgestellten Kennzeichen nur der sichere Nachweis von Isomerie gelingt, dass er dagegen ein positives Erkennungsmittel für Polymorphie nicht angiebt. Ein sicheres Kennzeichen für das Vorhandensein von Polymorphie giebt Bruni[2]): Zwei Körper, die isomer sind, müssen immer im Gemenge Schmelzpunkte geben, die entweder zwischen denen der beiden Körper liegen oder unterhalb derselben. Bei polymorphen Körpern dagegen erhält man immer nur den Schmelzpunkt der einen oder der anderen Modification, nie einen intermediären. In der That ist hierdurch das Gebiet der Nachweisbarkeit der Polymorphie bedeutend erweitert; noch nicht mit inbegriffen sind jene Körper mit langsamer Umwandlung, die nicht unzersetzt schmelzen. Beispiele für solche Körper lernen wir im Folgenden kennen in einigen Alkalisalzen der Kieselfluorwasserstoffsäure. Für dieselben ist zwar eine Umwandlung beobachtet, die allerdings sehr langsam verläuft; doch ist nicht sicher gestellt, ob dieselbe enantiotrop oder monotrop verläuft.

Die folgende Abhandlung hat die Untersuchung einer Anzahl neuer polymorpher Substanzen zum Gegenstande. Es seien hier zum Voraus die angewandten Methoden beschrieben. Zur Beobachtung nach der Methode von Lehmann dienten dünne Krystallschichten, erhalten aus dem Schmelzfluss oder, so weit möglich, Spaltblättchen von Krystallen; der Nachweis der Poly-

1) Sitz.-Ber. Wiener Akademie 1901, **110** (II), 907.

2) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 1902 (5) **11**, I, 386.

morphie geschah dadurch, dass die Aenderung der Doppelbrechung beim Erwärmen und Abkühlen beobachtet wurde. Bei enantiotropen Körpern wurde der Umwandlungspunkt ermittelt nach der optischen Methode. Das Mikroskop war dabei horizontal gestellt; die Erwärmung erfolgte in einem Metallkasten, der mit Asbest umwickelt war; derselbe hatte, einander gegenüberliegend, zwei kleine Fenster; zwischen diese wurde das zur Beobachtung bestimmte Präparat gebracht (durch eine kleine Oeffnung auf der Oberseite des Kastens, die nachher mit Asbest verschlossen wurde). Die Verbindungslinie zwischen beiden Oeffnungen wurde in entsprechender Weise vor das Objectiv zwischen die beiden Nicols gestellt. Die Temperatur wurde durch zwei Thermometer gemessen, die durch kleine Oeffnungen von oben schief in den Kasten möglichst in die Nähe des Präparates gebracht wurden. Die Erwärmung geschah langsam durch zwei Flammen, rechts und links; es liess sich so leicht erreichen, dass beide Thermometer gleiche Temperatur zeigten. Diese Methode, den Umwandlungspunkt zu bestimmen, liefert, besonders bei rasch verlaufender Umwandlung, für gewöhnliche Zwecke genaue und zuverlässige Resultate.

Eine eingehende krystallographische Untersuchung der verschiedenen Modificationen wurde vorgenommen, soweit dieselben in messbaren Krystallen zu erhalten waren.

Die Untersuchung der im Folgenden beschriebenen polymorphen Substanzen wurde zugleich dahin ausgedehnt, dass mit Hülfe der gefundenen Resultate und mit Hülfe von Mischungsversuchen die isomorphen Beziehungen zu verwandten Substanzen, soweit als möglich, ermittelt wurden. Es ist das besonders die Gruppe der Halogenide und der Nitrate der einwerthigen Metalle. Deswegen seien auch hier gleich die Methoden erörtert, die sich zum Nachweis der isomorphen Mischbarkeit chemischer Verbindungen verwenden lassen. Es sind hauptsächlich zwei Methoden, welche den Nachweis derselben mit grosser Sicherheit gestatten. Die erste Methode gründet sich auf die Bestimmung des spec. Gewichtes von Krystallen, die sich aus gemischten Lösungen abscheiden, das ja mit der Zusammensetzung der Krystalle wechselt. Die Verwendbarkeit dieses Verfahrens ist besonders von Retgers[1]) betont und von ihm und Anderen auch oft bewiesen worden. Das Verfahren erwies sich auch im Folgenden als sehr brauchbar, da die spec. Gewichte der Krystalle alle nach der Schwebemethode, also mit grosser Genauigkeit, ermittelt werden konnten. Allgemein wurde hierbei eine grössere Anzahl von Krystallen in die Schwebeflüssigkeit gebracht und immer das spec. Gewicht des schwersten Krystalles ermittelt, da es nur so möglich ist, das spec. Gewicht des reinsten, d. h. desjenigen Krystalles, der frei von mechanischen Beimengungen, besonders Mutterlaugen-

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **3**, 497. Ref. diese Zeitschr. **19**, 625.

einschlüssen ist, zu bestimmen. Der Grad der Reinheit einer Krystallisation überhaupt lässt sich hiernach beurtheilen aus der Grösse der Zahl der gleichzeitig schwebenden schwersten Krystallsplitter. Die zweite Methode, die allerdings hier keine Anwendung gefunden hat, aber wegen einiger älterer, nachher zu erwähnender Versuche für die Gruppe der Halogenide in Betracht kommt, folgt aus den Gesetzen, die besonders nach den Untersuchungen von Bakhuis Roozeboom[1]) für die Löslichkeit von Mischkrystallen gelten. Hiernach entsprechen jedem Mischungsverhältnisse der Mischkrystalle bestimmte Werthe für die Concentration der beiden Componenten in der Lösung. Isomorphe Körper geben, je nach der procentischen Zusammensetzung des Bodenkörpers, verschieden zusammengesetzte Lösungen. Lösungen von bestimmter Zusammensetzung treten nur dann ein, wenn zwei Arten von Mischkrystallen mit festem Mischungsverhältnisse sich gleichzeitig abscheiden. Die Löslichkeitscurve für Mischkrystalle wurde bereits an mehreren Salzpaaren ermittelt. Nicht isomorphe Körper dagegen liefern immer eine Lösung von ganz bestimmter Zusammensetzung. In der Bestimmung des spec. Gewichtes von mehreren solchen Lösungen hat man ein Mittel, die Constanz oder Inconstanz der Zusammensetzung nachzuweisen und damit Nichtisomorphie, bez. Isomorphie zu bestimmen. In dieser Beziehung liegen nur wenige Untersuchungen vor. Für die vorliegende Gruppe der Alkalihalogenide kämen nur wenige Versuche von Rüdorff (Löslichkeit von Salzgemischen, Pogg. Ann. 1873, **148**, 456) in Betracht, der die Löslichkeit der Salzpaare $KJ—KCl$, $KCl—NH_4Cl$, $KCl—NaCl$, $NaCl—NH_4Cl$ untersucht hat. Geringen Werth für den Nachweis der Isomorphie hat die ausschliesslich chemische Untersuchung von Krystallen, die sich aus gemischten Lösungen abscheiden. Dieselbe ist nur brauchbar, wenn die Mischbarkeit innerhalb weiter Grenzen möglich ist; dagegen versagt sie gerade bei geringer Mischbarkeit und kann da leicht, wie sich später ergeben wird, zu falschen Resultaten führen. Es schliessen nämlich Krystalle aus gemischten Lösungen fast immer geringe Spuren von Mutterlauge, die auch im Mikroskop nicht zu beobachten sind, ein. Die Analyse solcher Krystalle kann natürlich zur Beurtheilung der Frage der Isomorphie nicht verwendet werden. Es lassen sich eben nur durch Trennung mit einer Schwebeflüssigkeit die reinsten Theilchen von den mehr oder minder verunreinigten sondern; sichere Resultate liefert also nur die oben beschriebene Untersuchung einer grösseren Anzahl, die allein es gestattet, das spec. Gewicht des reinsten Krystalles und damit die Abweichung von der reinen Substanz zu ermitteln.

Zum Schlusse ist noch folgender Punkt zu erwähnen. Durch Ausdehnung der Gesetze, die für die Lösung zweier flüssiger Stoffe gelten, auf

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, **8**, 504. Ref. diese Zeitschr. **22**, 602.

die sog. festen Lösungen, ist man dazu gekommen, Mischbarkeit aller Körper auch in festem Zustande anzunehmen. Nach dieser Auffassung wäre es nicht möglich, nach den beschriebenen Methoden eine isomorphe Mischung mit Sicherheit als solche zu bestimmen. Theoretisch ist dadurch allerdings die Grenze zwischen isomorpher und nicht isomorpher Mischung verwischt; praktisch wird jedoch die letztere immer eine sehr beschränkte sein (vielleicht ist der Eisensalmiak ein Fall einer solchen festen Lösung; es wäre dies bis jetzt auch der einzige Fall, in dem eine weitgehende Mischbarkeit beobachtet ist), so dass die gelöste Substanz selbst hinter unvermeidlichen, kleinsten mechanischen Beimengungen zurücksteht und so das spec. Gewicht des Krystalles nicht in messbarer Weise beeinflusst. Bei isomorphen Substanzen, bei denen wirklich die eine die andere beim Krystallaufbau vertreten kann, ist jedoch die Vertretung immer in einer Weise vorhanden, dass sie auch das spec. Gewicht des entstehenden Krystalles in messbarer Weise beeinflusst.

Experimenteller Theil.

Halogenide einwerthiger Metalle.

Die Halogenide der einwerthigen Metalle krystallisiren fast durchweg kubisch. Die Frage nach ihren Isomorphieverhältnissen wurde im Laufe der Zeit verschieden beantwortet. Von manchen Autoren wurden sie als einzige isomorphe Gruppe zusammengefasst. Die specielleren krystallographischen Methoden, besonders die Methode der Aetzfiguren, die die Ermittelung der speciellen Symmetrieklasse gestatteten, und die Prüfung auf die Bildung von isomorphen Mischkrystallen mit Eigenschaften, die sich aus den Eigenschaften der Endglieder und der procentischen Zusammensetzung berechnen, liessen eine Eintheilung in mehrere isomorphe Gruppen als nothwendig erscheinen. Diese Eintheilung ist bis jetzt nur sehr unvollkommen, zum Theil auch mit verschiedener Abgrenzung geschehen.

Im Folgenden wurden einige weitere Fälle von Polymorphie aus der Gruppe der Halogenide der einwerthigen Metalle beobachtet. In Verbindung hiermit schien es angebracht, eine Systematisirung der ganzen Gruppe auf Grund des bisher beobachteten Thatsachenmaterials und einiger neuer Beobachtungen vorzunehmen.

Die Halogenide der Alkalien haben gemeinsam eine höchst vollkommene Spaltbarkeit nach (100). Bei NH_4Cl und NH_4Br ist dieselbe bis jetzt noch nicht nachgewiesen. An grossen Salmiakkrystallen aus $FeCl_3$-haltiger Lösung konnte ich deutlich Spaltbarkeit, wenn auch eine unvollkommene, nach den drei Paaren von Würfelflächen nachweisen.

Untersuchungen über die Symmetrieverhältnisse des $NaCl$ auf Grund von Aetzfiguren rühren von verschiedenen Autoren her. Leydoldt[1]) be-

1) Sitz.-Ber. Wiener Akad. 1855, **15**, 59.

obachtete auf den Würfelflächen Aetzfiguren, welche einem Pyramidenwürfel entsprechen. Exner[1]) und nach ihm Sohncke[2]) erhielten beim raschen Einwirken des Lösungsmittels »unbestimmt rundliche Vertiefungen, deren Rand von einem Quadrat mit stark abgerundeten Ecken gebildet wird«. Beim langsameren Einwirken des Lösungsmittels erhielt Sohncke deutliche Pyramidenwürfel. Er stellte Messungen an denselben an, um ihr krystallographisches Zeichen zu finden, und kommt zu dem Resultate, dass die Aetzfiguren wahrscheinlich nicht von einem bestimmten Pyramidenwürfel gebildet werden, sondern je nach der Einwirkung des Lösungsmittels von verschiedenen. Aehnliche Resultate erhielt Brauns[3]). Nach ihm kann in der Neigung der Aetzflächen gegen die Hexaëderfläche grosse Verschiedenheit herrschen, doch kommen Abweichungen von der symmetrischen Lage niemals vor. An einem Spaltungsstücke beobachtete er nur einmal Aetzfiguren, welche in ihrer Lage einem Ikositetraëder entsprachen. Aetzfiguren von einer Zwischenlage erhielt Brauns nie. Aetzfiguren von scheinbarer Unsymmetrie bilden sich nach ihm auf gerundeten Flächen, wie sie sich beim langen Anätzen der Kanten bilden, und längs feiner, den Krystall durchziehender Spaltungsrisse. Unsymmetrische Aetzfiguren, welche auf eine niedrigere Symmetrieklasse hindeuten sollten, will Gill[4]) beobachtet haben. Doch ist auch hier vielleicht die Unsymmetrie nur eine scheinbare wie bei den Aetzfiguren von Brauns und in derselben Weise zu deuten, oder es sind vielleicht sogen. anomale Aetzfiguren, wie sie schon mehrfach[5]) beobachtet wurden. Sie können also vorläufig angesichts der zahlreichen Beobachtungen anderer Autoren nicht als Beweis betrachtet werden gegen die Annahme der holoëdrischen Klasse, wie sie sich aus den Resultaten von Brauns ergiebt. Mit Rücksicht auf das unten folgende Chlorkalium sei hier daran erinnert, dass die Schlagfigur ein vierstrahliger Stern in der Richtung der Diagonalen der Würfelfläche ist und dem Dodekaëder entspricht. Was das Verhalten gegenüber Pressung betrifft, so ist zu erwähnen, dass bei einem Drucke senkrecht zu (100) die kleinste Elasticitätsaxe senkrecht zur Druckrichtung wird[6]).

Die Aetzfiguren des Chlorkaliums wurden von Brauns[7]) und Linck[8])

1) Ueber Lösungsfiguren an Krystallflächen. Sitz.-Ber. Wiener Akad. 1874, **15**, II.; Pogg. Ann. 1874, **153**, 53.

2) Ueber Aetzfiguren an Steinsalzwürfeln u. s. w. N. Jahrb. f. Min. etc. 1875, 938.

3) Ueber Aetzfiguren an Steinsalz und Sylvin. Jahrb. f. Miner. 1889, **1**, 113; Ref. diese Zeitschr. **19**, 305.

4) Groth, Physikalische Krystallographie 3. Aufl., S. 507.

5) Baumhauer, Ueber sogenannte anomale Aetzfiguren u. s. w. Diese Zeitschr. 1899, **30**, 97.

6) Pockels, Wiedem. Ann. 1890, **39**, 440 ff.; Ref. diese Zeitschr. **21**, 134.

7) Aetzfiguren am Sylvin. N. Jahrb. f. Min. etc. 1886, **1**, 224; Ref. diese Zeitschr. **13**, 346 und an der oben citirten Stelle.

8) Tscherm. min. Mitth. 1891, **12**, 82—89; Ref. diese Zeitschr. **22**, 164.

untersucht, von beiden mit ähnlichen Resultaten. Auf den Würfelflächen entstehen am häufigsten Pyramidenwürfel, auch hier mit wechselnder Neigung der Aetzflächen gegen die Hexaëderfläche. Dazu kommt aber noch, dass Brauns durch Aenderung des Lösungsmittels auch Aetzfiguren von gedrehter Stellung erhielt, welche einem Pentagonikositetraëder entsprechen. Der Drehungswinkel kann verschieden sein. Die Schlagfigur ist wie beim *NaCl* ein vierstrahliger Stern, allein die Winkel, unter denen sich die Strahlen schneiden, sind verschieden[1]). Auch sind dieselben nicht mehr normal gegen die Würfelfläche, sondern geneigt. Bei der Pressung senkrecht zur Würfelfläche wird, im Gegensatze zum Steinsalz, die kleine Elasticitätsaxe parallel zur Druckrichtung[2]), woraus Beckenkamp[3]) einen Unterschied im inneren Bau folgert.

NH_4Cl und NH_4Br stehen einander jedenfalls sehr nahe, wie sich schon aus ihrer eigenthümlichen Ausbildung und Verzerrung ergiebt. Tschermak[4]) beobachtete an NH_4Cl-Krystallen mit vorherrschendem Ikositetraëder {211} schmale Abstumpfungen der drei zusammenlaufenden Ikositetraëderkanten, welche einem Pentagonikositetraëder entsprechen. Ausserdem waren die Ikositetraëderflächen unsymmetrisch gerieft. Aetzfiguren auf den genannten Flächen erschienen als vierseitige Vertiefungen, aus deren Lage und Ausbildung die Asymmetrie des Ikositetraëders folgt, woraus sich nach Tschermak die plagiëdrische Hemiëdrie ergiebt.

Die Aetzfiguren des Bromkaliums entsprechen genau denen des Chlorkaliums[5]).

Von den Jodiden liegen Beobachtungen über Aetzfiguren nur noch beim *KJ* vor und hier auch nur von Krystallen, welche *KBr* isomorph beigemengt enthielten. An solchen Krystallen beobachtete Brauns[5]) Aetzfiguren, ähnlich denen des Chlorkaliums.

Chlorsilber und auch Bromsilber erhält man bekanntlich aus ammoniakalischer Lösung in schönen Oktaëdern. Dieselben sind ausserordentlich dehnbar und zeigen im Gegensatze zu den entsprechenden Salzen der Alkalien keine Spaltbarkeit. Auch aus dem Schmelzflusse entstehen nach Lehmann[6]) oktaëdrische Formen.

Silberjodid ist bei gewöhnlicher Temperatur hexagonal und wird bei höherer Temperatur kubisch. Die Spaltbarkeit dieser regulären Form ist nicht bekannt. Hexagonales *AgJ* ist in der Natur als Jodyrit bekannt.

---

1) Brauns, l. c.

2) Pockels, Ueber die durch einseitigen Druck u. s. w. Wiedem. Ann. Phys. 1890, **39**, 440.

3) Ueber die Structur von Steinsalz u. s. w. Diese Zeitschr. 1901, **34**, 605.

4) Tscherm. min. u. petr. Mitth. 1882, **4**, 521; Ref. diese Zeitschr. **7**, 599.

5) Brauns, l. c.

6) Diese Zeitschr. 1877, **1**, 458.

Kubisches *AgJ* kommt nach der Auffassung mancher Autoren ebenfalls in der Natur vor und zwar in zwei verschiedenen Modificationen, im Miersit mit Kupferjodür zusammen, im Jodobromit im Gemenge mit Chlor- und Bromsilber. Der Miersit wird als regulär-tetraëdrisch von Spencer[1]) beschrieben mit vollkommener Spaltbarkeit nach dem Dodekaëder. Er enthält immer Kupfer. Jodobromit[2]) wurde beschrieben von Lasaulx. Er krystallisirt in Oktaëdern oder Cubooktaëdern mit Andeutungen einer oktaëdrischen Spaltbarkeit; er ist sehr geschmeidig und mit dem Messer zu schneiden. Auf Grund einer quantitativen Untersuchung wird ihm die Formel $2\,Ag(Cl, Br) + AgJ$ zugeschrieben. Spencer[3]) fasst ihn als isomorphe Mischung der drei Silberhalogenide auf.

Thalliumchlorür, -bromür und -jodür wurden krystallographisch bis jetzt nicht untersucht.

Kupferchlorür hat bereits Mitscherlich in Tetraëdern beobachtet. Kupferbromür ist nicht untersucht. Kupferjodür hat Meusel[4]) in kleinen regulären Tetraëdern, zum Theil mit Combinationsflächen, durch Einwirken von Jodwasserstoffsäure auf Kupferglanz erhalten. Eingehender beschrieben wurden natürlich vorkommende Krystalle von *CuJ*, von Marsh entdeckt und nach ihm Marshit benannt. Von Marsh für tetragonal-hemiëdrisch gehalten, wurden sie von Miers und besonders von Spencer[5]) als kubisch erkannt; Combination von {100} mit den beiden Tetraëdern. Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Rhombendodekaëder.

Versuche über isomorphe Mischungen zwischen einzelnen der genannten Salze liegen mehrfach vor.

Mischkrystalle von *NaCl* und *KCl* will Ben Saude[6]) beobachtet haben gelegentlich einer Untersuchung über die Doppelbrechung bei Steinsalz und Sylvin durch Krystallisation von Lösungen, welche beide Salze enthielten. Er hat an den erhaltenen Krystallen sogar eine unsymmetrische Streifung beobachtet, die auf plagiëdrische Hemiëdrie hindeuten würde. Doch liegt ein Beweis dafür, dass man es hier mit wirklichen Mischkrystallen zu thun habe, nicht vor. Die anomale Doppelbrechung rührt ja nicht bloss von isomorphen Beimengungen her, sondern auch von Verunreinigungen; sie kann auch eine Folge des raschen Krystallwachsthums sein, Erscheinungen, die nach Brauns[7]) alle die Ursache optischer Anomalien sein können. Aus demselben Grunde ist es wahrscheinlich, dass auch Brauns keine wirklichen Mischkrystalle von *NaBr* und *KCl* vor sich hatte, als er an Krystallen aus gemischten Lösungen optische Anomalien beobachtete, zumal da quan-

1) Diese Zeitschr. 1902, **35**, 455. 2) Ebenda 1877, **1**, 507.
3) Ebenda 1902, **35**, 452. 4) Ber. d. d. chem. Ges. 1870, S. 123.
5) Diese Zeitschr. 1902, **35**, 452.
6) Bull. de la soc. min. de France 1883, **6**, 260; Ref. diese Zeitschr. **9**, 570.
7) Die optischen Anomalien der Krystalle. Leipzig 1891. Ref. diese Zeitschr. **22**, 177.

titativ die Krystalle nicht untersucht wurden. Quantitative Versuche und nur zum Zweck des Nachweises der Mischbarkeit hat Krickmeyer[1]) angestellt. Bei den verschiedensten Bedingungen erhielt er aus Lösungen, welche *NaCl* und *KCl* einerseits, *NaBr* und *KBr* andererseits enthielten, immer nur die einzelnen Komponenten getrennt. Die Reinheit beweist er durch die Identificirung des spec. Gewichts und durch mikrochemische Analyse. Dasselbe Resultat ergab *NaCl* mit NH_4Cl; ebensowenig mischen sich nach Krickmeyer *NaCl* und *LiCl*, dann *KCl* und *LiCl*.

Ausführlichere Untersuchungen liegen vor über die Mischbarkeit der Halogenide von Kalium und Ammonium. Krickmeyer[1]) erhielt Mischkrystalle mit 3,02 % NH_4Cl und 96,98 % *KCl* einerseits und andererseits solche mit 3,24 % *KCl* und 96,76 % NH_4Cl. Das berechnete spec. Gewicht stimmte mit dem beobachteten Werthe. Es weist jedoch die Mischungsreihe eine grosse Lücke auf. Früher erwähnt bereits Knop[2]) Mischkrystalle von *KCl* und NH_4Cl. Aehnlich wie Krickmeyer fand auch Fock[3]) die Mischbarkeit der beiden Salze ebenfalls nur innerhalb bestimmter Grenzen. Er fand einerseits 18 % NH_4Cl und 82 % *KCl*, andererseits 3 % *KCl* und 97 % NH_4Cl.

KBr und NH_4Br bilden nach Fock[4]) Mischkrystalle und zwar ebenfalls nur innerhalb bestimmter Grenzen. Die eine Reihe geht bis zu 40 % NH_4Br und 60 % *KBr*, die andere bis 1,5 % *KBr* und 98,5 % NH_4Br.

KCl und *KBr* krystallisiren nach Fock[4]) fast in allen Verhältnissen zusammen.

KBr und *KJ* gaben keine genügenden Resultate. Doch erhielt Fock[4]) einmal Mischkrystalle, welche 36,7 % *KBr* enthielten. Dagegen will Brauns[5]) Mischkrystalle von *KBr* und *KJ* erhalten haben, mit Aetzfiguren, welche denen des reinen *KBr* genau entsprechen. Doch sind diese nicht chemisch untersucht worden.

Was die übrigen einwertigen Metalle, besonders das Silber, betrifft, so wurden hier bisher nur Mischkrystalle aus dem Schmelzflusse dargestellt. So hat Lehmann[6]) solche erhalten von *AgBr* und *AgCl*; ebenso von *AgBr* und *AgJ*, nicht aber von *AgCl* und *AgJ*. Dass der Jodobromit als isomorphe Mischung von Spencer aufgefasst wird, ist schon oben erwähnt worden.

Ueber Mischungen zwischen den Halogeniden der Alkalien und denen

---

1) Beiträge zum Isomorphismus der Alkalisalze. Zeitschr. f. phys. Chem. 1896, **21**, 53; Ref. diese Zeitschr. **30**, 636.

2) Molekularconstitution und Wachsthum der Krystalle, 1867, S. 73.

3) Diese Zeitschr. 1897, **28**, 337 ff.

4) l. c.

5) N. Jahrb. f. Min. etc. 1886, **1**, 224.

6) Diese Zeitschr. 1877, **1**, 492; 1885, **10**, 324.

des Silbers konnte ich keine Angaben finden. Retgers[1]) erwähnt, dass Mischkrystalle von *NaCl* und *AgCl* beobachtet wurden. Nach Lehmann[2]) tritt Fortwachsen von *KCl* auf *AgCl*, ebenso von *NaCl* auf *AgCl* auf. Doch scheint es sich hier nicht um ein isomorphes Fortwachsen zu handeln.

Ueber Mischungen mit Thalliumhalogeniden existiren keine Versuche. Ebenso ist von den entsprechenden Kupfersalzen nur das Kupferjodür mit *AgJ* zusammen im Miersit bekannt, von Spencer allerdings als isomorphe Beimischung aufgefasst.

Polymorphieverhältnisse.

Dass in der Reihe der Alkalihalogenide und zwar speciell bei den Ammoniumsalzen Dimorphie vorliege, wurde zuerst von Lehmann[3]) vermuthet. Die erste Andeutung hierüber bietet eine von Stas[4]) gemachte Beobachtung. Stas sublimirte Salmiak unter bestimmten Vorsichtsmassregeln. Das erhaltene Sublimationsproduct wurde beim Zerkleinern trüb und undurchsichtig. Das ursprüngliche Sublimationsproduct hatte nach Stas ein anderes spec. Gewicht. Dabei war die Zusammensetzung die des Salmiaks. Veranlassung, Dimorphie bei den Ammoniumsalzen zu vermuthen, war für Lehmann die verschiedene Ausbildung beim Chlor- und Bromammonium einerseits und beim Jodammonium andererseits. Die beiden ersteren erhält man aus heissen Lösungen in zierlichen Skeletten, das Jodammonium dagegen in scharfkantigen Würfeln; beide sind regulär. Dieser verschiedene Krystallhabitus kann nach Lehmann nicht der blossen Substitution des Broms oder Chlors durch Jod zugeschrieben werden. Lehmann berichtet über seine Versuche folgendermassen: »Um über diesen eigenthümlichen Umstand Klarheit zu erlangen, untersuchte ich die Krystallisation von Lösungen, welche zwei oder alle drei Stoffe zugleich enthielten. Läge nämlich nur Verschiedenheit des Krystallhabitus vor, so müssten durch Bildung von Mischkrystallen allmähliche Uebergänge zu erhalten sein; beruht dagegen die Erscheinung auf Verschiedenheit der Molekularconstitution, so müssen sich die Gegensätze erhalten. Das Resultat war, dass hier ein sehr eigenthümlicher Fall von Dimorphie vorliegt, insofern anzunehmen ist, dass alle drei Körper in je zwei Modificationen krystallisiren, und zwar beide regulär, beide in Würfeln, nur insofern unterschieden, als die der niedrigeren Temperatur entsprechende Modification in salmiakähnlichen Skeletten, die der höheren entsprechende in scharfkantigen vollkommenen Krystallen auftritt.« »Am schönsten lässt sich diese Erscheinung beobachten bei Lösungen, welche

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1894, **15**, 539; Ref. diese Zeitschr. **26**, 636.

2) Diese Zeitschr. 1877, **1**, 492.

3) Diese Zeitschr. 1885, **10**, 321.

4) Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse. Deutsch von Aronstein, Leipzig 1867, S. 49.

alle drei Substanzen zugleich enthalten. Ist die Lösung noch heiss, so scheiden sich zunächst Würfel aus, welche bei einigermassen raschem Wachsthum in Gestalt einer vierblättrigen Blume verzerrt erscheinen. Bald erscheinen nun bei fortschreitender Abkühlung neben diesen feingegliederte salmiakähnliche Skelette, welche ... sobald sie einen Krystall erster Art wirklich erreichen, sofort in denselben hineinwachsen und ihn aufzehren.«

Im Gegensatze zu Lehmann hält Retgers[1]) die Dimorphie der Ammoniumhalogenide nicht für bewiesen. Stas's Beobachtungen entsprechen zwar ganz den Vorgängen, die bei polymorphen Umwandlungen zu beobachten sind, doch erklärt Stas selbst die Erscheinung nicht durch Dimorphie. Nachdem mancherlei Krystallisationsversuche zur Entscheidung der Frage, ob der Salmiak dimorph wäre, ohne Resultat verliefen, wurde der Versuch von Stas in ähnlicher Weise wiederholt. In ein 2,8 cm weites Glasrohr von 70 cm Länge, das am einen Ende verschlossen war, wurde eine ca. 15 cm lange Schicht Salmiak gebracht, der durch Sublimiren vollständig getrocknet und gereinigt war. Die Schicht war nach dem offenen Ende zu mit Glaswolle abgeschlossen, da die Beobachtung ergeben hatte, dass beim Sublimiren im Vacuum feste Salmiaktheilchen mitgerissen wurden. Das vordere offene Ende wurde, in eine enge Röhre ausgezogen, mit der Saugpumpe in Verbindung gesetzt. Der leere Theil der Röhre wurde dann unter fortwährendem Saugen circa zwei Stunden lang schwach erhitzt, um alle Salmiakkeime daraus zu vertreiben. Als sodann bei einem Drucke von 15 mm die Salmiakschicht langsam erwärmt wurde, sublimirte NH_4Cl in den leeren Raum und setzte sich in winzigen lebhaft glänzenden Kryställchen, die allmählich zu einem dicken Ringe sich vermehrten, an den Glaswänden ab. Die Kryställchen erwiesen sich im parallelen polarisirten Lichte als einfachbrechend. Doch war eine genauere Beobachtung über Krystallform und Ausbildung nicht möglich. Bei Unterbrechung des Versuches begann plötzlich der Ring vom kälteren Ende aus sich zu trüben und undurchsichtig zu werden. Die Grenze zwischen der trüben und der sehr lebhaft glänzenden ursprünglichen Partie schritt langsam auf Kosten der letzteren weiter und war dabei scharf zu verfolgen, genau wie bei der Umwandlung eines charakteristisch dimorphen Körpers. Dabei entstanden zahlreiche Risse in der ganzen Masse. Der Vorgang war mit einer bedeutenden Volumenänderung verbunden, was sich durch ein lebhaftes Knistern äusserte, ähnlich wie wenn ein ziemlich starkwandiges Glasrohr zerspringt. Leider war es nicht möglich, die Kryställchen längere Zeit zu erhalten. Meist traten die eben beschriebenen umwandlungsartigen Erscheinungen schon während des Versuches ein. Immer aber trat die Um-

1) Arzruni, Die Beziehung zwischen Krystallform u. s. w.; in Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie 1898, **1** (3), 321, 3. Aufl.

wandlung während des Abkühlens ein. Es war deswegen eine physikalische und krystallographische Untersuchung des ersten Sublimationsproductes nicht möglich. Doch besteht zwischen den typischen Umwandlungserscheinungen und den bei diesen Versuchen beobachteten Erscheinungen, wie schon erwähnt, eine vollkommene Aehnlichkeit. Es ist daher der Schluss sehr wahrscheinlich gemacht, dass wir es hier mit einer polymorphen Umwandlung zu thun haben und dass das Chlorammonium in zwei kubischen Modificationen existirt. Mischungsversuche mit KCl, die im Folgenden beschrieben sind, und die Analogie, die dieselben mit Mischungen anderer K- und NH_4-Salze zeigen, werden hierüber noch weitere Anhaltspunkte geben.

Jodsilber. Lange bekannt ist, dass das Jodsilber in zwei dimorphen Formen auftritt, einer hexagonalen und einer kubischen. Während nach Lehmann[1]) diese Form dem regulären $AgCl$ entspricht, soll sie nach Spencer[2]) mit dem tetraëdrischen Kupferjodür isomorph sein. Eine zweite kubische Modification soll nun nach Spencer noch existiren im Jodobromit in isomorphen Mischungen mit dem Chlor- und Bromsilber. Doch ist die Existenz aller dieser drei Modificationen nicht sicher gestellt. Spencer sagt, dass sie nur »in isomorphen Mischungen, beeinflusst von dem Masseneffect der anderen Substanzen, oder in bestimmten Molekularverbindungen« existiren. In der That dürfte das erstere der Fall sein beim Jodobromit, der in Folge dessen auch die einzige kubische Modification des Jodsilbers, nämlich diejenige, die rein nur über 146° existirt, enthält. Eine Molekularverbindung von AgJ mit CuJ mit constanter Zusammensetzung dagegen und nicht eine isomorphe Mischung haben wir mit ziemlicher Sicherheit vor uns im Miersit. Dafür spricht das Analysenresultat und einige Versuche von Spencer. Die neuerdings veröffentlichte Analyse von Prior[3]) hat fast genau $4\,Ag$ auf $1\,Cu$ ergeben, also die Zusammensetzung $4\,AgJ.CuJ$. Auf dieses gleiche Resultat deuten aber auch die Schmelzversuche, die Spencer mit AgJ und CuJ in verschiedenen Verhältnissen ausführte. Er fand, dass gerade bei Anwendung von $4\,AgJ$ auf $1\,CuJ$ die ganze Menge einheitlich isotrop erstarrt, während sonst immer doppeltbrechende Krystalle neben einfachbrechenden entstehen. Eine directe Beobachtung zweier kubischer Modificationen des Jodsilbers ist thatsächlich nicht zu machen. Beim Erwärmen ist nur die eine Umwandlung bei 146° zu finden. Also ist die Annahme einer zweiten, mit CuJ isomorphen, regulären Form nicht nur nicht bewiesen, sondern sogar höchst unwahrscheinlich gemacht. Wir kennen mit Sicherheit nur die hexagonale Form und eine kubische, die als mit $AgCl$ und $AgBr$ isomorph zu betrachten ist.

1) Diese Zeitschr. 1877, **1**, 492.
2) Ebenda 1902, **35**, 452.
3) Mineral. Magaz. 1903, **13**, 186. Chem. Centr.-Bl. 1903, **1**, 733.

Thalliumjodür[1]). Thalliumjodür krystallisirt nach den Angaben der Literatur aus heisser concentrirter Kalilauge in rothen Kryställchen, die sich allmählich gelb färben. Gelbes gefälltes *TlJ* färbt sich in der Hitze roth. Eine Erklärung für dieses Verhalten geben die folgenden Versuche. Thalliumjodür wurde in der Eingangs beschriebenen Weise unter dem Polarisationsmikroskop geschmolzen und die beim Abkühlen auftretenden Erscheinungen beobachtet. Die Schmelze erstarrt zunächst zu einer tiefrothen Masse. Dieselbe ist deutlich krystallisirt, einfachbrechend, also regulär. Beim weiteren Abkühlen treten plötzlich lebhafte Interferenzfarben auf. Auf Kosten der kubischen Modification wuchs diese doppeltbrechende langsam mit einer scharfen Grenze weiter und zehrte sie schliesslich vollständig auf. Mit dem Auge war zugleich der Umschlag von roth in blassgelb zu beobachten. Beim Erwärmen trat der umgekehrte Vorgang ein. Noch deutlicher lässt sich die Umwandlung mit blossem Auge verfolgen an einem Blättchen, wie man sie aus Kalilauge erhält. Man kann hier bequem durch Regelung der Wärmezufuhr in einem und demselben Krystalle roth und gelb neben einander in einer scharfen Grenze zusammenstossend beobachten. Thalliumjodür existirt also in zwei Modificationen, einer rothen, kubischen und einer gelbgrünen, doppeltbrechenden. Beide Modificationen stehen im Verhältnisse der Enantiotropie zu einander.

Messbare Krystalle der doppeltbrechenden Modification wurden nicht erhalten. Aus heisser concentrirter Kalilauge schieden sich beim langsamen Abkühlen biegsame, dünne gelbgrüne Blättchen ab. Sie besassen rhombischen Umriss mit einem Winkel von ca. 85° (mikroskopische Messung); sie sind häufig in der Richtung der längeren Diagonalen zu Skelettreihen verwachsen. Auf den Kanten sassen anscheinend schmale Pyramidenflächen auf, während die vorherrschende Fläche als Basis aufgefasst werden kann. Die Auslöschung geht parallel den Diagonalen des Rhombus. Optische Axen waren nicht zu beobachten. Doch sind nach der Ausbildungsweise die Krystalle sicher zweiaxig; mit grosser Wahrscheinlichkeit sind sie rhombisch und stellen dann eine Combination der vorherrschenden Basis mit einer untergeordneten Pyramide dar.

Die Umwandlung verläuft beim Thalliumjodür sehr langsam, weshalb nach der oben beschriebenen Methode eine genaue Ermittelung des Umwandlungspunktes nicht möglich war. Dieselbe geschah deshalb nur sehr angenähert durch Beobachtung der Farbenänderung im constanten Luftbade. Die Umwandlung erfolgt hiernach bei ca. 150°.

---

1) Nach Abschluss dieser Untersuchung hat van Eyk (Ref. Zeitschr. f. phys. Chem. 1902, **41**, 750) Beobachtungen über die Aenderung, die *TlJ* beim Erwärmen erleidet, publicirt; er giebt an, dass die gelbe Form bei 169° in die rothe übergeht und vermuthet, dass die letztere regulär ist.

Beim Thalliumchlorür war Polymorphie nicht nachzuweisen. Aus warmer concentrirter Kalilauge oder aus Natriumsulfatlösung vom spec. Gewicht 1,03 ca. erhielt ich es in kleinen, einfachbrechenden Würfeln von schwach gelber Farbe. Die Krystalle sind etwas geschmeidig und liessen Spaltbarkeit nach dem Würfel deutlich erkennen.

Kupferjodür. Es wurde beobachtet, dass *CuJ* sich in beträchtlicher Menge in concentrirter Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,96 auflöst. Saugt man aus einer solchen Lösung im Exsiccator bei Lichtabschluss langsam die überschüssige Jodwasserstoffsäure ab, so lassen sich leicht grössere Krystallaggregate von *CuJ* erhalten. Sie sind durch Jod stark braun gefärbt. Beim Liegen an der Luft und besonders beim Waschen mit Chloroform nehmen sie eine fast rein weisse Farbe an und besitzen dann lebhaften Glanz. Das krystallographische Verhalten ist ganz ähnlich dem des Marshit. Die Krystalle sind einfachbrechend und zeigen tetraëdrische Ausbildung. Sie sind sehr spröde und besitzen vollkommene Spaltbarkeit nach dem Dodekaëder. Zwischen einzelnen Spaltungsflächen wurden folgende Winkel gemessen:

Erster Krystall:	90° 2′	60° 3′	60° 5′
Zweiter -	89 57	60 4	59 54
Dritter -	—	59 57	60 5

Beim Erwärmen färbt sich das fast farblose *CuJ* schwach grünlich, jedoch ohne scharfen Uebergang. Bei ziemlich hoher Temperatur tritt dann plötzlich intensive Rothfärbung auf, dabei zerspringen die Krystalle oft mit ziemlicher Gewalt. Beim Abkühlen werden die Krystalle wieder farblos. Die optische Untersuchung ergab, dass die rothen Krystalle doppeltbrechend waren. Zur Untersuchung diente ein farbloses Spaltungsblättchen. Mit Eintritt der Rothfärbung wurde dasselbe doppeltbrechend. Beim Abkühlen wurde es wieder optisch isotrop bei gleichzeitiger Farbenänderung. Kupferjodür ist also dimorph-enantiotrop. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es regulär-tetraëdrisch, bei höherer Temperatur existirt eine doppeltbrechende Modification. Der nicht näher ermittelte Umwandlungspunkt selbst liegt sehr hoch.

Kupferchlorür und -bromür zeigen die Erscheinung der Polymorphie nicht. *CuCl* und auch *CuBr* erhält man in ziemlich gut ausgebildeten einfachbrechenden Tetraëdern aus einer in der Wärme gesättigten Lösung in einer verschlossenen Seltersflasche. *CuCl* ist ziemlich geschmeidig; es zeigt eine deutliche Spaltbarkeit nach dem Dodekaëder. Für den Winkel zwischen der Tetraëderfläche $(1\bar{1}1)$ und den angespaltenen Flächen (110) und $(1\bar{1}0)$ wurden folgende Werthe an drei Krystallen gemessen: 90° 10′—89° 29′; 90° 25′—90° 10′; 90° 27′—89° 50′ an Stelle des theoretischen Werthes 90°.

Mischungsversuche.

Zur Ermittelung der Isomorphie zwischen einzelnen Gliedern wurde das spec. Gewicht von Krystallen, die sich aus gemischten Lösungen abschieden, bestimmt und mit dem zuvor genau bestimmten Gewichte der beiden Componenten verglichen. Die Bestimmung des spec. Gewichts geschah nach der Schwebemethode mit der Mohr-Westphal'schen Wage. Die im Folgenden untersuchten Salze waren alle in grösseren, sehr reinen Krystallen zu erhalten, so dass also die Methode sichere Resultate gab.

KCl und *NaCl*. Das spec. Gewicht des reinen *NaCl* wurde an künstlichen und natürlichen Krystallen ermittelt, immer mit übereinstimmendem Resultate, nämlich 2,173. Das spec. Gewicht des reinen *KCl* wurde zu 1,998 ermittelt. Aus gemischten Lösungen der beiden Salze, die zur Erreichung einer besseren Krystallisation alkalisch gemacht wurden, schieden sich beide Bestandtheile getrennt von einander ab. Die beiden Bestandtheile waren deutlich neben einander zu erkennen. Es waren einerseits grosse compacte, klare Würfel von grosser Reinheit; das spec. Gewicht von elf verschiedenen Abscheidungen schwankte zwischen 2,171 und 2,175. Die Krystalle waren also reines *NaCl*. Die zweite Art von Krystallen war grösser, jedoch nicht so compact wie die *NaCl*-Krystalle, sondern mehr aus kleineren Einzelkrystallen aufgebaut. Reine Spaltungsstücke waren hier schwerer zu erhalten. Als Werthe für das spec. Gewicht wurden erhalten 1,996; 1,995; 1,993. *NaCl* und *KCl* sind also nicht isomorph.

KCl und NH_4Cl. Das spec. Gewicht des reinen NH_4Cl wurde sowohl an sublimirtem NH_4Cl wie an Krystallen aus $FeCl_3$-haltiger Lösung ermittelt. Sublimirtes NH_4Cl zeigte das spec. Gewicht 1,531. Krystalle aus $FeCl_3$-haltiger Lösung, vollkommen klar und farblos, zeigten das spec. Gewicht 1,533. Zur Untersuchung dienten Krystalle aus mehreren Lösungen. Sie schwebten alle fast immer gleichzeitig und zeigten damit, dass sie sehr rein waren.

Gemischte Lösungen von *KCl* und NH_4Cl, durch $FeCl_3$ schwach gelb gefärbt, schieden zweierlei Krystalle ab: Krystalle von der Form des NH_4Cl, d. h. Würfel mit vorwiegendem Eckenwachsthum, und solche von der Form des *KCl*. Die ersteren waren klar und meist vollkommen farblos. Im polarisirten Lichte zeigte sich nur sehr schwache Doppelbrechung. Das spec. Gewicht von acht Abscheidungen ergab folgende Werthe 1,552; 1,553; 1,550; 1,552; 1,553; 1,550; 1,551; 1,553. Beim Glühen hinterblieb ein geringer Rückstand von *KCl*. Die Krystalle schwebten alle fast gleichzeitig, waren also von ziemlich identischer Zusammensetzung. Die Krystalle vom Typus *KCl*, mittelgrosse Würfel, waren vollkommen farblos mit Ausnahme eines trüben Kerns, den sie fast immer enthielten. Reine Spaltungsstücke ergaben in verschiedenen Abscheidungen die Werthe 1,780; 1,799; 1,810; 1,813. Es scheint also bei 1,780 ca. die Mischungsgrenze erreicht zu sein. Aus den Versuchen folgt, dass *KCl* und NH_4Cl eine

Mischungsreihe bilden, die eine sehr grosse Lücke aufweist. *KCl* mischt sich mit vorherrschendem NH_4Cl zweifelsohne, jedoch nur sehr wenig; dagegen ist die Grenze der Mischbarkeit auf Seiten des *KCl* ziemlich weit.

KCl und *KJ*; *KBr* und *KJ*. — Für *KJ* wurde das spec. Gewicht 3,134 ermittelt, für *KBr* 2,754. Aus gemischten Lösungen von *KCl* und *KJ* wurden Krystalle mit folgenden spec. Gewichten erhalten:

1.	Abscheidung:	Typ.	*KCl*:	2,014,	Typ.	*KJ*:	3,137
2.	-	-	-	2,010	-	-	3,131
3.	-	-	-	2,029	-	-	3,124
4.	-	-	-	2,009	-	-	3,119
5.	-	-	-	—	-	-	3,103

Die Krystalle waren sehr rein. Da bei der Bestimmung des spec. Gewichtes eine grössere Anzahl von Krystallen verwendet und immer das spec. Gewicht des schwersten ermittelt wurde, so ist an der Mischbarkeit von *KCl* und *KJ*, die allerdings nur innerhalb sehr enger Grenzen stattfindet, nicht zu zweifeln. Gemischte Lösungen von *KBr* und *KJ* gaben Krystalle vom spec. Gewicht

1.	Abscheidung:	Typ.	*KBr*:	2,748,	Typ.	*KJ*:	3,125
2.	-	-	-	2,740	-	-	3,120

NaCl und *AgCl*. *NaCl* wurde bei ca. 20° in conc. Ammoniak bis zur Sättigung gelöst. In die Lösung wurde *AgCl*, ebenfalls bis zur Sättigung, gebracht. Die filtrirte Flüssigkeit wurde langsam auf 5° abgekühlt. Es schieden sich dabei lange glänzende Prismen, anscheinend monoklin, ab. Dieselben stellten wahrscheinlich eine Verbindung von NH_3 mit *AgCl* dar. Beim Herausnehmen und Trocknen wurden sie sofort trübe. In einer feuchten Salmiakatmosphäre sind die Krystalle sehr beständig. Beim längeren Liegen in der Lösung (bei der constanten Temperatur von 5°) verschwanden die Prismen allmählich vollständig. An ihrer Stelle erschienen kleine Würfel, vielfach in der Art, dass eine Reihe solcher Würfel genau an der Stelle auftrat, die vorher ein Prisma eingenommen hatte. Bei der optischen Untersuchung erwiesen sich die Würfel als einfachbrechend. Häufig zeigten sie optische Anomalien, allein ohne bestimmte Gesetzmässigkeit. Sie besassen deutliche Spaltbarkeit nach (100), jedoch nicht so vollkommen wie reines *NaCl*. Im Gegensatze zu *AgCl* waren die Krystalle sehr spröde. Die qualitative Untersuchung ergab vorherrschend *NaCl* mit einem geringen Gehalt an *AgCl*. Zur quantitativen Untersuchung eines Einzelkrystalles war das Gewicht eines solchen zu gering. Um jedoch einen Anhaltspunkt über die durchschnittliche Zusammensetzung zu erhalten, wurde von zwei Versuchen je eine Durchschnittsprobe analysirt. Die Krystalle wurden zu diesem Zweck in Ammoniak gelöst und auf Zusatz von NO_3H das *AgCl* gefällt; das *Na* im Filtrate wurde als Sulfat zur Wägung gebracht.

I. 0,6538 g Substanz gaben 0,6028 g $AgCl$, entsprechend 92,21 % $AgCl$,
0,6538 g - - 0,0603 g SO_4Na_2 = 0,0497 g $NaCl$, entsprechend 7,60 % $NaCl$.
II. 0,5112 g - - 0,4806 g $AgCl$, entsprechend 94,01 % $AgCl$.

Hiernach sind $AgCl$ und $NaCl$ isomorph.

Aus dem Vorhergehenden ergeben sich zwar einige Anhaltspunkte für die Deutung der Isomorphieverhältnisse der Halogenide der einwertigen Metalle, doch ist zugleich klar, dass dieselben, besonders bei den Alkalien, vermuthlich bedeutend complicirter liegen, und dass insbesondere die eigenthümlichen Mischungsverhältnisse in hohem Grade auf das Vorhandensein mehrerer Modificationen hindeuten.

Isolirt steht von der Gruppe der Alkalien das $NaCl$; ihm schliessen sich die Halogenide des Silbers an; wir haben also die isomorphe Reihe: $NaCl$, $AgCl$, $AgBr$, AgJ. Dieselbe ist regulär-holoëdrisch. Spaltbarkeit nach dem Würfel. Eine zweite hexagonale Modification ist nur bei AgJ bekannt; Mischungen dieser mit den anderen Gliedern der Reihe wurden nicht untersucht, so dass die Annahme einer isodimorphen Reihe nicht bewiesen ist.

Eine zweite isomorphe Reihe sei hier gleich erwähnt; es ist dies die tetraëdrische Reihe: $CuCl$, $CuBr$, CuJ; Spaltbarkeit nach dem Dodekaëder. Dimorphie war hier ebenfalls nur beim Jodür nachzuweisen.

$TlCl$, $TlBr$, TlJ bilden eine dritte reguläre isomorphe Gruppe; Spaltbarkeit nach dem Würfel. Dimorphie existirt auch hier nur beim Jodür.

Am complicirtesten liegen die Verhältnisse bei den Chloriden, Bromiden und Jodiden von Kalium und Ammonium. KCl und KBr sind vollkommen isomorph; ebenso NH_4Cl und NH_4Br. In welchem Verhältnisse die beiden Salzpaare zu einander stehen, lässt sich ohne Schwierigkeit nur durch die Annahme von Isodimorphie mit zwei kubischen Modificationen erklären. Es besteht Mischbarkeit zwischen beiden Gruppen, jedoch nur innerhalb enger Grenzen, besonders auf Seiten der Ammoniumsalze. Die Annahme einer Isodimorphie ist wahrscheinlich gemacht durch die einer Umwandlung ganz analogen Erscheinungen, die NH_4Cl oft beim Sublimiren zeigt, und dann besonders durch das Verhältniss, in dem die Ammonium- und Kaliumsalze anderer Säuren zu einander stehen. Es sind dies die zum Theil im Folgenden untersuchten Salze NO_3K und $NO_3(NH_4)$, $CSNK$ und $CSN(NH_4)$ und SO_4KH und $SO_4(NH_4)H$.[1] In diesen drei Salzpaaren sind die reinen

---

1) Ueber das letztere Salzpaar wird eingehender später berichtet werden. SO_4KH, spec. Gew. 2,322, gab mit $SO_4(NH_4)H$ Mischungen von der Form des K-Salzes mit den spec. Gewichten 2,297, 2,294, 2,277. Auf der Seite des NH_4-Salzes ist die Mischbarkeit noch nicht sicher festgestellt.

Glieder in Formen bekannt, die nicht isomorph sind; dagegen liessen sich Mischungen erhalten, die ebenso wie bei NH_4Cl und KCl grosse Lücken aufweisen, die Annahme einer Isodimorphie aber mit Sicherheit bewiesen. Das Analoge ist wohl auch bei $NH_4Cl—NH_4Br$ und $KCl—KBr$ der Fall. KJ mischt sich mit KCl, aber auch nur innerhalb enger Grenzen.

Fluorammonium und Fluorkalium sollen eingehender später untersucht werden; nach den vorläufigen Resultaten sind sie mit Sicherheit von den oben beschriebenen Alkalihalogeniden zu trennen und bilden eine isolirte Gruppe. Aus dem Schmelzflusse erhält man beide in doppeltbrechenden Krystallen.

Kalium- und Ammoniumrhodanid.

In Anschlusse an die Halogenide der einwerthigen Metalle sollen auch das K- und NH_4-Salz der Rhodanwasserstoffsäure beschrieben werden, besonders mit Einschluss ihrer Polymorphieverhältnisse. Bis jetzt existiren krystallographische Angaben über diese beiden Salze nicht.

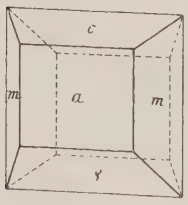
Rhodanammonium $CSN(NH_4)$.

Krystalle aus Methylalkohol bei 12°. Schmelzpunkt 169°.
Spec. Gew. 1,305. Gossner.

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 2{,}035 : 1 : 2{,}367; \quad \beta = 117° 2'.$$

Fig. 1.



Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$ (Fig. 1). Die Krystalle sind meist rectanguläre Tafeln mit vorherrschendem a, oft auch dicke Prismen; sehr selten ist ϱ vorherrschend. Die Krystalle sind sehr zerfliesslich und mussten unter Feuchtigkeitsausschluss im Liebisch'schen Apparate gemessen werden, wobei jedoch ziemlich brauchbare Resultate erhalten wurden.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (110) =$	—	*61° 7′
$a : c = (100) : (001)$	—	*62 58
$a : \varrho = (100) : (10\bar{1})$	—	*51 30
$c : m = (001) : (110)$	77°19′	77 12
$\varrho : m = (10\bar{1}) : (110)$	72 30	72 16

Spaltbarkeit vollkommen nach $\{100\}$ und $\{10\bar{1}\}$.

Ebene der optischen Axen (010). Doppelbrechung, geneigte Dispersion und Dispersion der optischen Axen stark; $v > \varrho$. Negativ. Auf $(10\bar{1})$ beide Axen sichtbar. Die erste Mittellinie bildet mit der Normalen auf $(10\bar{1})$ einen scheinbaren Winkel von ca. 18° gegen die c-Axe hin. $2V = 21°$ (geschätzt).

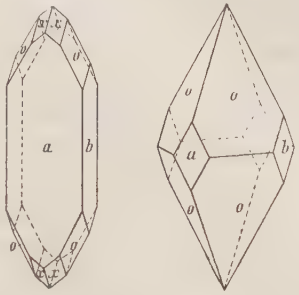
Rhodankalium *CSNK*.

Krystalle aus Methylalkohol. Spec. Gew. 1,898. Gossner.

Krystallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 1{,}779 : 1 : 1{,}819.$

Fig. 2. Fig. 3.



Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $x\{212\}$. Die Krystalle zeigten zweierlei Ausbildung; sie waren zum Theil prismatisch nach der c-Axe, mit vorherrschendem a und b und untergeordnetem o; seltener mit x (Fig. 2); die zweite Ausbildungsweise zeigt meist nur die Pyramide o, selten in Combination mit kleinem a und b (Fig. 3). Die Krystalle sind zerfliesslich; doch liessen sich unter Anwendung des Apparates von Liebisch recht gute Messungen erhalten.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : o = (100) : (111) =$	—	*63° 47′
$b : o = (010) : (111)$	—	*38 10
$a : x = (100) : (212)$	52° 54′	53 14
$b : x = (010) : (212)$	57 33	57 23

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Ebene der optischen Axen (100); b erste Mittellinie. Doppelbrechung schwach; Dispersion der Axen sehr stark. $v > \varrho$. Doppelbrechung negativ. $2V = 86° 30'$ (geschätzt).

Aus der krystallographischen Untersuchung folgt, dass die beiden gemessenen Formen nicht isomorph sind. Um sicher zu sein, dass die Verschiedenheit nicht durch chemische Verschiedenheit, etwa durch Krystallwasser oder Krystallalkohol, bedingt sei, wurde eine Analyse der beiden Salze, wie sie aus Methylalkohol krystallisiren, für nöthig erachtet. In beiden Fällen wurde die Substanz durch Pressen zwischen Filtrirpapier so gut wie möglich getrocknet. Die abgewogene Substanz wurde mit Br-Wasser oxydirt und die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt und gewogen.

CSN(NH_4). 0,4583 g Substanz gaben 1,3781 g SO_4Ba = 0,1893 g *S*;
CSNK. 0,5137 g Substanz gaben 1,2130 g SO_4Ba = 0,1666 g *S*.

Resultate:

Ber. für *CSN*(NH_4) 42,20/0 *S*, gef. 41,310/0 *S*. Ber. *CSN*$(NH_4).H_2O$ 34,040/0 *S*.
- - *CSNK* 32,990/0 *S*, - 32,450/0 *S*. - *CSNK*.H_2O 27,910/0 *S*.

Die Resultate stimmen mit den wasserfreien Salzen, wenn auch nicht sehr genau. Es erklärt sich dies daraus, dass die Salze nur sehr schwer einigermassen trocken zu erhalten sind. Zugleich zeigen die für die Salze mit 1 Mol. H_2O berechneten Werthe, dass schon ein geringer Wassergehalt den Procentgehalt an Schwefel bedeutend herunterdrückt.

Verhalten der beiden Salze beim Erwärmen.

Rhodanammonium. Erhitzt man einen Krystall von $CSN(NH_4)$, so wird derselbe plötzlich trübe. Die Erklärung dafür erhält man, wenn man in der oben beschriebenen Weise den erstarrenden Schmelzfluss beim Abkühlen im Polarisationsmikroskope beobachtet. Geschmolzenes $CSN(NH_4)$ erstarrt aus dem Schmelzflusse zunächst in einer doppeltbrechenden Modification. Beim langsamen Erkalten beginnt plötzlich von einer Stelle aus die Doppelbrechung sich zu ändern. Die neu auftretende Modification verbreitet sich mit einer scharfen Grenze über das ganze Gesichtsfeld; es ist dies die oben gemessene monokline Modification. Beim Erhitzen tritt der umgekehrte Process ein. Die Umwandlung verläuft sehr scharf und rasch. Das Rhodanammonium ist dimorph-enantiotrop. Der Umwandlungspunkt wurde auf optischem Wege ermittelt; derselbe liegt bei 92°.

Rhodankalium. $CSNK$ besitzt ebenfalls zwei Modificationen, die im Verhältnisse der Enantiotropie zu einander stehen. Der Schmelzfluss erstarrt zunächst zu einer doppeltbrechenden Modification. Wenig unter dem Erstarrungspunkte beginnt plötzlich die Doppelbrechung sich zu ändern; es entsteht die beschriebene rhombische Modification. Auch hier ist der Uebergang deutlich und die Grenze zwischen beiden Formen leicht zu verfolgen. Der Unterschied in der Doppelbrechung der beiden Modificationen ist gering, weshalb auch der Uebergang der beiden Modificationen in einander leicht übersehen werden kann. Auch hier ist die Umwandlung umkehrbar. Der Umwandlungspunkt, der sich in Folge des raschen Verlaufs der Umwandlung sehr genau bestimmen lässt, liegt bei 146°.

Isomorphe Mischungen von $CSNK$ und $CSN(NH_4)$.

Die krystallographische Untersuchung hat ergeben, dass $CSNK$ und $CSN(NH_4)$ nicht isomorph sind. Zur Aufklärung dieser eigenthümlichen Erscheinung wurden Krystallisationen mit gemischten Lösungen versucht, um eine isomorphe Mischbarkeit zu ermitteln. Zur Untersuchung dienten drei Mischungsreihen und als Lösungsmittel Methylalkohol. Lösung I enthielt gleiche Gewichtstheile beider Salze; Lösung II 50 g $CSN(NH_4)$ und 30 g $CSNK$; Lösung III 60 g $CSN(NH_4)$ und 15 g $CSNK$. Die Temperatur, bei der die Krystallisation erfolgte, war ziemlich constant 12°. Sobald sich eine grössere Anzahl von Krystallen abgeschieden hatte, wurden dieselben herausgenommen. Alsdann bestimmte ich das spec. Gewicht der Krystalle, indem immer eine grössere Anzahl reiner Splitter zugleich in die Schwebeflüssigkeit — Methylenjodid mit Toluol — gebracht wurde; die Krystalle der einzelnen Abscheidungen wiesen meist nur geringe Schwankungen auf. Das Gewicht des schwersten Kryställchens wurde ermittelt.

Lösung I gab folgende Resultate:

	Typus *CSNK* Spec. Gew.:	Typus *CSN*(NH_4) Spec. Gew.:
1. Abscheidung	1,851	—
2. -	1,837	—
3. -	1,826	—
4. -	1,819	—
5. -	1,790	—
6. -	1,758	—
7. -	1,732	—
8. -	1,734	—
9. -	1,735	1,386
10. -	—	1,389
11. -	—	1,369
12. -	—	1,356

Es schieden sich also zuerst nur Krystalle von der Form *CSNK* ab; nur eine Abscheidung ergab beide Salztypen neben einander; dann schieden sich weiterhin nur Krystalle von der Form *CSN*(NH_4) ab.

Lösung II lieferte zunächst Krystalle von der Ausbildung des *CSNK* vom spec. Gewicht 1,734. Die weiteren Abscheidungen zeigten nur Krystalle vom Typus des Ammonsalzes. Die drei ersten Abscheidungen ergaben das spec. Gewicht 1,390; 1,375; 1,367.

Lösung III lieferte nur Krystalle vom Typus *CSN*(NH_4). In der Reihenfolge der Krystallisationen sind die ermittelten spec. Gewichte 1,392; 1,370 und 1,361.

Als Resultat dieser Mischungsversuche ergiebt sich Folgendes: Monoklines *CSN*(NH_4) und rhombisches *CSNK* stehen zu einander im Verhältnisse der Isodimorphie. Rhodankalium vermag eine beträchtliche Menge des Ammonsalzes in isomorpher Mischung aufzunehmen. Die Grenze der rhombischen Krystalle wird gebildet durch die spec. Gewichte 1,898—1,735. Ebenso nimmt das monokline *CSN*(NH_4) das Kaliumsalz als isomorphe Beimengung auf, bis zum spec. Gewicht 1,39, also innerhalb bedeutend engerer Grenzen.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass Rhodankalium mindestens trimorph ist. Es ist monoklin in Mischungen mit *CSN*(NH_4), rhombisch bis 146° und besitzt eine dritte doppeltbrechende Modification oberhalb dieser Temperatur. Die drei Modificationen seien der Reihe nach mit α-, β- und γ-Modification bezeichnet. Wie sich zu diesen Modificationen das Ammoniumsalz verhält, lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Die bei höherer Temperatur beständige Modification konnte nicht in Krystallen erhalten werden, die eine krystallographische Untersuchung ermöglichten. Wahrscheinlich

entspricht die oberhalb 92° beständige Form der rhombischen β-Modification des *CSNK*. Die γ-Modification des letzteren wäre hiernach beim Ammonsalz nicht beobachtet. Es bilden die beiden Salze eine isotrimorphe Gruppe. Eine Uebersicht über die beiden Salze mit ihren Modificationen giebt folgende Zusammenstellung.

	α-Modific. monoklin	β-Modific. rhomb.	γ-Modific. doppeltbr.
$CSN(NH_4)$	stabil bis 92°	stabil über 92° und in isom. Mischungen mit *CSNK*	nicht beobachtet
CSNK	in isom. Mischungen mit $CSN(NH_4)$	stabil bis 146°	stabil über 146°

Nitrate einwerthiger Metalle.

Die Auffassung der isomorphen Beziehungen zwischen den Nitraten der einwertigen Metalle hat ebenso wie bei den Halogeniden mehrfache Aenderungen durchgemacht. Rammelsberg ist geneigt, alle rhombischen Nitrate, allerdings unter Zuhülfenahme einer etwas gekünstelten Aufstellung, für isomorph zu betrachten. Dieser Anschauung tritt Retgers entgegen, der zur Prüfung der Frage Mischungsversuche anstellte.

Mischkrystalle von NO_3K und NO_3Na wollen Retgers[1]) und Hissink[2]) beobachtet haben. Der Erstere erhielt aus Lösungen, welche beide Salze enthielten, rhombische und trigonale Krystalle zugleich. Die ersteren entsprechen den Krystallen des NO_3K und sollen bis zu 0,5 % NO_3Na enthalten haben. Die letzteren, dem NO_3Na entsprechend, enthielten bis zu 0,5 % NO_3K. Retgers erwähnt jedoch selbst, dass es nicht möglich war, genügend grosse und einschlussfreie Krystalle zu bekommen. Hissink will aus dem Schmelzflusse NO_3K-Krystalle erhalten haben mit einer isomorphen Beimengung von NO_3Na bis zu 3,5 Molekularprocent. Der Umwandlungspunkt der Mischkrystalle liegt tiefer als der des reinen NO_3K. Die Erstarrungscurve weist ebenso wie die des $NaCl$ und KCl eine Discontinuität auf.

Von NO_3Na und $NO_3.NH_4$ konnte Retgers analytisch Mischkrystalle nicht nachweisen, glaubt jedoch, dass hier eine Mischbarkeit trotzdem existirt.

NO_3K und $NO_3.NH_4$ wurden von Rammelsberg, allerdings sehr gekünstelt, auf ein ähnliches Axenverhältniss zurückgeführt. Die beiden gemessenen Modificationen zeigen jedoch in Ausbildung, optischer Orientirung und Spaltbarkeit einen so grossen Unterschied, dass sie mit Sicherheit als

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **4**, 618; Ref. diese Zeitschr. **19**, 627.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. 1900, **32**, 537; Ref. diese Zeitschr. **36**, 292.

verschieden zu betrachten sind. Was die Mischbarkeit der beiden Salze betrifft, so erhielt Lehmann[1]), der nur mikroskopische Versuche anstellte, bei überwiegendem NO_3K Krystalle von der Form des NO_3K, mit einer Beimengung von $NO_3.NH_4$. Bei vorherrschendem Ammonsalz erhielt er prismatische Krystalle von der Ausbildung des $NO_3.NH_4$. Retgers[2]) beobachtete ebenfalls zwei Typen von Krystallen, die er jedoch chemisch nicht näher untersuchte. Er fand einerseits kalireiche rectanguläre Tafeln, ganz von der Ausbildung des NO_3K, nämlich von vertical säulenförmiger Ausbildung, mit stark entwickeltem (010), auf dem der stumpfe Axenwinkel zu beobachten war; andererseits aber kleinere, lange, dünne Nadeln, dem $NO_3.NH_4$ entsprechend.

Mischkrystalle von hexagonalem NO_3K und $NO_3.NH_4$ erhielt Lehmann[3]) aus heissen Lösungen. Dieselben wandeln sich unter Vermittelung des Lösungsmittels um.

Isomorphe Mischungen zwischen NO_3Na und NO_3Ag wurden wiederholt beobachtet von H. Rose[4]), Lehmann[3]), Retgers[5]), Hissink[6]). Die NO_3Na-ähnlichen Rhomboëder enthalten nach Retgers 0 — 50 % NO_3Ag. Aus silberreicheren Lösungen dagegen entstehen flache Tafeln von der Ausbildung des NO_3Ag; sie enthielten höchstens gegen 1 % NO_3Na. Es ist nur sehr schwer, einschlussfreie Krystalle zu erhalten. Doch glaubt Retgers, mikroskopisch bestimmt das Vorhandensein einer isomorphen Mischbarkeit nachgewiesen zu haben, weshalb er für die beiden Salze das Verhältniss der Isomorphie annimmt.

NO_3K und NO_3Ag bilden nach Lehmann[3]) »schön krystallisierte isomorphe Mischungen«. H. Rose erhielt »Krystalle, vollkommen von der prismatischen Form des salpetersauren Kalis, welche aber einen bedeutenden Silbergehalt haben«, nämlich 34,85 % NO_3Ag. Abweichend hiervon sind die Resultate von Retgers[7]). Er erhielt einerseits aus den kalireichsten Lösungen NO_3K-ähnliche Krystalle, mit einer isomorphen Beimischung von höchstens 0,3 % NO_3Ag (nach einer Schätzung aus dem specifischen Gewicht). Aus den silberreicheren Lösungen erhielt er NO_3Ag-Krystalle mit höchstens 0,5 % NO_3K. Häufig entstand das aus gleichen Molekülen bestehende bekannte monokline Doppelsalz. Retgers schliesst daraus, dass beide Nitrate nicht direct isomorph, sondern isodimorph sind

1) Diese Zeitschr. 1877, **1**, 109.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **4**, 622.
3) Diese Zeitschr. 1885, **10**, 323; 1877, **1**, 110.
4) Pogg. Ann. 1857, **102**, 437; 1859, **106**, 320.
5) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **4**, 599; Ref. diese Zeitschr. **19**, 627.
6) Ebenda 1900, **32**, 537.
7) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **4**, 608.

Aehnlich soll sich nach Retgers NO_3Ag und $NO_3.NH_4$ verhalten. Er hat indess nur $NO_3.NH_4$-ähnliche Krystalle erhalten in langen Nadeln, angeblich NO_3Ag-haltig und ebenso NO_3Ag-artige Krystalle in Form der fast quadratischen Tafeln des NO_3Ag mit Beimengung von $NO_3.NH_4$, jedoch ohne hierüber quantitative Belege zu bringen. Ebenso existirt ein dem K-Salz entsprechendes Doppelsalz.

Von NO_3Li und NO_3Ag existiren nach Retgers zwei Arten von Mischkrystallen, hexagonale silberarme und rhombische silberreiche.

Von NO_3K und NO_3Tl erhielten Fock[1]) und van Eyk[2]) Mischkrystalle. NO_3K vermag nach Fock bis zu 3 % NO_3Tl aufzunehmen. Eine zweite Reihe enthält 100—27 % NO_3Tl. Eine vollständige Mischbarkeit existiert also nicht. Die Resultate von van Eyk beweisen höchstens, dass die beiden Nitrate sich isomorph mischen; im Uebrigen stehen sie aber mit meinen unten zu erwähnenden Resultaten nicht im Einklange.

Um auf Grund dieser Beobachtungen die Isomorphieverhältnisse bei den Nitraten zu erklären, hält Retgers die Annahme einer Pentamorphie für nöthig. Demnach könnte jedes Nitrat in diesen fünf Modificationen, wenn auch nur in Mischungen auftreten, während die »stabilen« Modificationen einander nicht entsprechen. Von diesen stabilen Modificationen sind also isomorph nur rhombisches NO_3K und NO_3Tl, trigonales NO_3Li und NO_3Na. Stabil wäre ausserdem noch die isolirt stehende, gewöhnliche rhombische Form des $NO_3.NH_4$ und die des rhombischen NO_3Ag. Nach der Tabelle von Retgers wären jedoch die genannten Modificationen bei allen Nitraten, sei es in Mischungen, sei es in höherer Temperatur, vorhanden. Als Schlussfolgerung würde sich also ergeben, dass die Nitrate der einwertigen Metalle vollständig isomorph sind oder dass sie vielmehr vier (bezw. fünf) vollständig isomorphe Reihen bilden; in jeder derselben vermag jedes einzelne Nitrat zu krystallisiren.

Diese Auffassung von Retgers hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich, besonders im Vergleich mit den oben erhaltenen Resultaten, die sich für die Isomorphie der Halogenide ergaben. Ausserdem sind die Mischungsversuche von Retgers wohl nicht ganz einwandsfrei. Der oft sehr geringe Gehalt an beigemengter Substanz kann ebenso leicht durch mechanische Beimengung verursacht sein, zumal da Retgers selbst erwähnt, dass er oft nur schwierig reine Krystalle erhielt. Namentlich scheint mir die Mischbarkeit von $NaNO_3$ und KNO_3 noch nicht sicher festgestellt zu sein. Die folgenden Untersuchungen sollen zur Klärung der Frage einen Beitrag liefern.

1) Diese Zeitschr. 1880, **4**, 588; 1897, **28**, 363.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. 1899, **30**, 430; Ref. diese Zeitschr. **35**, 379.

Polymorphie bei den Nitraten einwerthiger Metalle.

Ammoniumnitrat existiert nach Lehmann[1]) in vier Modificationen; Schwarz[2]) bestimmte die Umwandlungspunkte. NO_3K ist nach Lehmann[1]) rhombisch und hexagonal; NO_3Rb ist nach Schwarz[2]) trimorph; NO_3Ag ist rhombisch, bei höherer Temperatur hexagonal. Diesen schon bekannten Fällen fügten sich als weitere Fälle von Polymorphie NO_3Cs und NO_3Tl an.

Cäsiumnitrat. Von Bunsen[3]) zuerst als hexagonal beschrieben auf Grund von Krystallmessungen. Retgers[4]) glaubt, dass das Salz rhombisch ist und der gewöhnlichen Form des rhombischen NO_3K entspricht. Ein sicherer Beweis für diese Auffassung ist jedoch nicht gegeben. Retgers machte seine optischen Beobachtungen nur an Krystallstücken parallel der Prismenzone, hat also ein eigentliches Axenbild nicht beobachtet. Meine Untersuchung hat ergeben, dass die Krystalle ohne Zweifel hexagonal sind. Die Krystalle sind lange sechsseitige Prismen mit pyramidaler Endigung, sie besitzen deutliche Spaltbarkeit nach der Basis. Blättchen senkrecht zur Prismenzone zeigen ein einaxiges Bild, mit negativem Charakter, ohne dass je auch nur eine Andeutung einer Oeffnung des Kreuzes auf Zweiaxigkeit hinweisen würde. Doppelbrechung äusserst schwach. Aus diesen Thatsachen folgt zugleich, dass diese Form mit NO_3Na nicht isomorph ist, wie das Rammelsberg in seinem Handbuche der chemischen Krystallographie annimmt.

Beobachtet man NO_3Cs bei verschiedenen Temperaturen im polarisirten Lichte, so findet man, dass es zwei Modificationen besitzt. Geschmolzenes NO_3Cs erstarrt zunächst zu einem einfachbrechenden regulären Krystallaggregate; beim Sinken der Temperatur tritt dann plötzlich eine doppeltbrechende Form, die gewöhnliche hexagonale Modification, auf unter den für eine dimorphe Umwandlung charakteristischen Erscheinungen. Die Umwandlung lässt sich auch im entgegengesetzten Sinne beobachten. Der Umwandlungspunkt liegt bei 161°. Die Umwandlung verläuft, besonders beim Abkühlen, etwas langsam, doch liess sich durch Wiederholen derselben der Uebergang hexagonal in kubisch ziemlich genau bei der genannten Temperatur feststellen, während beim Abkühlen vollständige Umwandlung allerdings gewöhnlich mit verschiedener Verzögerung eintrat und oft erst bei 156° vollendet war.

Thallonitrat. Thallonitrat erhielt ich aus wässriger Lösung immer

1) Diese Zeitschr. 1877, **1**, 106.

2) Beiträge zur Kenntniss der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper. Preisschr. Göttingen 1892; Ref. diese Zeitschr. **25**, 613.

3) Pogg. Ann. **113**, 337.

4) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **4**, 624; Ref. diese Zeitschr. **19**, 627.

in tafeligen Krystallen, gebildet von der vorherrschenden Form $b\{010\}$ und der Pyramide $o\{111\}$.

Van Eyk hat gefunden, dass zwei Modificationen existiren, eine rhombische und eine hexagonale (rhomboëdrische?). Der Umwandlungspunkt der beiden Modificationen liegt nach ihm bei 144°. Da sich beim Auflösen von *Tl* in Salpetersäure gewöhnlich leicht etwas Thallisalz bildet, so stellte ich Thallonitrat durch Umsetzung der berechneten Mengen Thallosulfat und Baryumnitrat dar. Das erhaltene Salz wurde mehrmals umkrystallisirt. Die Untersuchung unter dem Lehmann'schen Krystallisationsmikroskope ergab Folgendes: Das geschmolzene Salz erstarrt zuerst zu einem regulären Krystallaggregat. Dass dieses wirklich krystallisirt und nicht amorph war, war deutlich zu sehen. Beim weiteren Abkühlen treten bei einer bestimmten Temperatur Interferenzfarben auf. Die doppeltbrechende Modification wächst auf Kosten der isotropen und zehrt diese schliesslich vollständig auf. Die Doppelbrechung ist schwach; es treten nur graue Farben auf. Es ist dies eine zweite Modification, welche wahrscheinlich dem hexagonalen NO_3K und $NO_3.NH_4$ entspricht. Kühlt die Substanz noch weiter ab, so ändert sich die Doppelbrechung plötzlich, und es entstehen lebhafte Interferenzfarben. Diese dritte Modification wächst nun ihrerseits auf Kosten der vorhergehenden unter scharfer Grenze weiter. Sie ist stark doppeltbrechend und stellt die gewöhnliche rhombische Form des NO_3Tl dar. Beim Erwärmen verlaufen die Umwandlungen in umgekehrter Richtung. Das Thallonitrat ist also trimoph-enantiotrop und zwar rhombisch, hexagonal und kubisch. Die Umwandlungspunkte wurden nach der Eingangs beschriebenen Methode ermittelt. Es wandelt sich die rhombische Modification bei 80° in die hexagonale und diese bei 151° in die kubische um. Die nach van Eyk bei 144° erfolgende Umwandlung der rhombischen Form in die hexagonale entspricht also wahrscheinlich der eben gefundenen Umwandlung hexagonal-kubisch.

Isomorphe Mischungen.

Aus den Polymorphieverhältnissen folgt schon, dass jedenfalls die Nitrate von NH_4, *K*, *Tl*, *Cs* einander näher stehen. Um das Verhältniss zu einander und besonders zu den Nitraten von *Ag* und *Na* näher festzustellen, sollten Mischungsversuche dienen. In Anbetracht der schon von anderen Autoren sicher gestellten Resultate schien es hinreichend, besonders drei Salzpaare, die die Verbindung zwischen näher stehenden Gruppen darstellen, zu untersuchen; es sind $NO_3.NH_4$ und NO_3K, NO_3K und NO_3Na und NO_3K und NO_3Ag. Zum Nachweis der Isomorphie sollten, wie bei den Halogeniden, die spec. Gewichte der aus gemischten Lösungen sich abscheidenden Krystalle dienen.

NO_3K und NO_3NH_4. Das spec. Gewicht des reinen NO_3K wurde

nach der Schwebemethode ermittelt zu 2,111. Das spec. Gewicht des reinen $NO_3.NH_4$ ist 1,730. Der erstere Wert ist sehr genau; die Schwankungen waren bei sechs Bestimmungen 2,108—2,112. Der Werth für $NO_3.NH_4$ ist vielleicht etwas weniger genau, da die Krystalle sehr schwer vollkommen trocken zu erhalten sind und da in Folge dessen die einzelnen Bestimmungen Schwankungen von 1,723—1,734 aufwiesen.

Zur Untersuchung der Mischfähigkeit der beiden Salze dienten zwei Lösungen. Die Krystallisation erfolgte bei einer Temperatur von 15°. Lösung I enthielt überschüssiges $NO_3.NH_4$. Es wurden nur vier Abscheidungen geobachtet. Die Krystalle waren lange Prismen mit einem Winkel von 94° ca.; es waren also nur Krystalle von der Form des $NO_3.NH_4$. Die spec. Gewichte der schwersten Krystalle waren 1,861; 1,830; 1,821; 1,792. Lösung II enthielt beide Salze in gleichen Gewichtsmengen. Eine Uebersicht über 7 Abscheidungen mit den für die schwersten Krystalle ermittelten Gewichten giebt folgende Zusammenstellung.

	Typus NO_3K	Typus $NO_3.NH_4$
1. Abscheidung	2,033	—
2. -	2,000	—
3. -	—	1,879
4. -	—	1,847
5. -	—	1,832
6. -	—	1,807
7. -	—	1,779

Hiernach enthielten die beiden ersten Krystallisationen, wie durch Messung festgestellt wurde, nur pseudohexagonale Prismen von der Form des NO_3K. Die weiteren Abscheidungen enthielten nur Prismen von 94° ca; es war ausschliesslich die Form des $NO_3.NH_4$. Das spec. Gewicht nahm mit der abgeschiedenen Salzmenge gegen das reine $NO_3.NH_4$ zu ab. Es nimmt also NO_3K das Ammonsalz isomorph auf; ebenso vermag in Mischungen mit dem Ammonsalz NO_3K in einer rhombischen Form mit dem Prismenwinkel 94° zu existiren. Bei vorherrschendem K-Salze ist die Mischbarkeit sehr gering; bedeutend grösser ist die Mischungsfähigkeit auf Seiten des $NO_3.NH_4$-Typus.

NO_3K und NO_3Na. Für NO_3Na wurde als spec. Gewicht der Werth 2,271 ermittelt (mit Schwankungen von 2,268—2,271). Zur Untersuchung diente eine Lösung, welche NO_3K und NO_3Na in gleichen Theilen enthielt. Die Lösung war alkalisch. NO_3K liess sich leicht in guten Krystallen erhalten, weniger leicht NO_3Na. Die letzteren Krystalle zeigten häufig Einschlüsse. Doch waren auch hier mit Hilfe der Schwebemethode meist brauchbare Krystallsplitter zur spec. Gewichtsbestimmung ermittelt. Aus der Lösung schieden sich zuerst nur Krystalle vom Typus NO_3K ab;

bald krystallisirten beide Typen neben einander aus. Es wurden sechs Abscheidungen untersucht. Die Krystalle von der Form des NO_3K zeigten das spec. Gewicht 2,106—2,112; auf der Seite des NO_3Na waren zwar im Allgemeinen die Schwankungen etwas grösser; die drei besten Bestimmungen ergaben das spec. Gewicht 2,267; 2,272; 2,270. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass sich NO_3Na und NO_3K nicht isomorph mischen. Diese Thatsache steht auch im Einklange mit dem optischen Verhalten des trigonalen NO_3Na und des wahrscheinlich hexagonalen NO_3K; ersteres ist nämlich sehr stark doppeltbrechend, während die hexagonale Form des NO_3K schwache Doppelbrechung zeigt, ein Unterschied, der wohl bei isomorphen Substanzen nicht zu erwarten wäre. Dazu kommt jetzt noch, dass ein directer Vergleich zwischen beiden Formen dadurch ermöglicht ist, dass die dem NO_3K entsprechende Form im Cäsiumnitrat in messbaren Krystallen bekannt ist. Spaltungsverhältnisse, Ausbildung und optisches Verhalten des hexagonalen NO_3Cs und des trigonalen NO_3Na sind so verschieden, dass eine isomorphe Beziehung zwischen beiden Salzen und in Folge dessen zwischen NO_3K und $NO_3.NH_4$ einerseits und NO_3Na andererseits vollständig ausgeschlossen ist.

NO_3K und NO_3Ag. Retgers[1]) fand das spec. Gewicht der NO_3K-Krystalle, die sich aus gemischten Lösungen von NO_3K und NO_3Ag abschieden, um 0,004 höher als die des reinen NO_3K und folgert daraus die Mischbarkeit der beiden Salze unter Annahme zweier rhombischer Modificationen derselben. Ich habe nun aus drei verschiedenen gemischten Lösungen der beiden Salze durch langsames Abkühlen gute klare Krystalle vom Typus NO_3K erhalten; das spec. Gewicht derselben war 2,112; 2,109; 2,113. Es ist das immer das Gewicht des schwersten Splitters. Aus diesen Zahlen dürfte sich eine Mischbarkeit von NO_3K und NO_3Ag nicht folgern lassen. Krystalle vom Typus NO_3Ag wurden nicht untersucht, da die spec. Gewichtsbestimmung hier nicht mit der erforderlichen Genauigkeit auszuführen ist. Retgers hat deshalb seine Krystalle quantitativ untersucht. Allein dem gegenüber möchte ich bemerken, dass Krystalle von der erforderlichen Reinheit hier nur in kleinen Splittern durch die Schwebemethode ausgesondert werden können. Krystalle, die unregelmässig mechanische Beimengungen enthalten, bilden sich beim Krystallisiren von gemischten Salzlösungen wohl immer sehr leicht, und deswegen hat eine quantitative Bestimmung für Mischungsversuche innerhalb solch enger Grenzen geringen Werth. Als Consequenz würde sich ergeben, dass vielleicht die verschiedensten Substanzen als isomorph zu betrachten wären, da die Möglichkeit für die Bildung nicht zu beobachtender mechanischer Beimengungen sehr gross ist.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **4**, 611. Ref. diese Zeitschr. **19**, 627.

Die Nitrate der einwerthigen Metalle dürften nach dem Vorangehenden zwei isomorphe Gruppen bilden, die ihrerseits einander vollkommen fern stehen. Die kleinere Gruppe wird gebildet von NO_3Ag und NO_3Na. Beide Salze mischen sich nach den Untersuchungen verschiedener Autoren innerhalb weiter Grenzen. Die Salze bilden eine isodimorphe Reihe. NO_3Ag ist rhombisch, trigonal in höherer Temperatur und in isomorphen Mischungen mit NO_3Na. NO_3Na dagegen krystallisirt rein trigonal und in isomorphen Mischungen mit NO_3Ag rhombisch. Die zweite grössere zusammengehörige Gruppe bilden die Nitrate von NH_4, K, Cs, Tl. Diese Salze existiren in vier Modificationen. Es sind dies der Reihe nach mit steigender Temperatur: Zwei rhombische Formen; dann eine als hexagonal bezeichnete Form — diese ist bei allen Salzen beobachtet und von der sicher trigonalen Form des salpetersauren Natriums verschieden; sie ist bei allen Salzen bedeutend schwächer doppeltbrechend als trigonales NO_3Na; ob diese Form wirklich hexagonal oder auch trigonal ist, ist mit Sicherheit nicht entschieden, da nach Frankenheim NO_3K [1]) in Rhomboëdern, NO_3Cs aber anscheinend in Krystallen mit hexagonaler Ausbildung auftritt. Die vierte Modification ist kubisch. Diese vier Modificationen seien als α-, β-, γ- und δ-Modification bezeichnet. Beim Ammonsalz sind alle vier Formen in reinem Zustande beobachtet. Beim Kaliumsalz ist in reinem Zustande die β- und γ-Modification beobachtet, die α-Modification in isomorphen Mischungen mit dem Ammonsalz. Beim Thalliumsalz ist die β-, γ- und δ-Modification beobachtet; die α-Modification folgt aus der unzweifelhaften Isomorphie mit dem K-Salz, für das diese Modification, wie erwähnt, durch Mischung mit dem Ammonsalz nachgewiesen ist. Beim Cs-Salz sind zwei Modificationen beobachtet, die γ- und δ-Modification. Folgende Tabelle soll eine Uebersicht geben über die ganze isotetramorphe Gruppe mit den verschiedenen Modificationen und deren Existenzgebieten.

	α-Modification, rhombisch	β-Modification, rhombisch, pseudohexagonal	γ-Modification, hexagonal	δ-Modification, kubisch
$NO_3.NH_4$	bis 32,4°	bis 82,8° und in isomorph. Mischungen mit NO_3K	bis 125,6°	über 125,6°
NO_3K	in isom. Misch. mit $NO_3.NH_4$	bis 126°	über 126°	nicht beobachtet
NO_3Cs	—	—	bis 161°	über 161°
NO_3Tl	—	bis 80°	bis 151°	über 151°
NO_3Rb	—	—	bis 161,4°	bis 219°

1) Mallard (Bull. soc. min. franç. 1882, **5**, 228; Ref. diese Zeitschr. **9**, 403) hat bei NO_3K Einaxigkeit mit negativem Charakter (also ganz wie bei NO_3Cs) nachgewiesen.

Angeführt ist hier auch das *Rb*-Nitrat, das in seiner schwach doppeltbrechenden hexagonalen und in seiner kubischen Form sich vollkommen den übrigen Gliedern der Gruppe anschliesst; dagegen ist die Stellung der stark doppeltbrechenden Form, die über 219° besteht, noch als fraglich zu bezeichnen.

Einige Alkalisalze der Silicium- und Zirkonfluorwasserstoffsäure.

Von den Alkalisalzen der Silicium- und Zirkonfluorwasserstoffsäure, von der allgemeinen Zusammensetzung RF_6Me_2, wobei $R = Si$, Zr, Ti, Sn u. s. w. und $Me = NH_4$, K, Rb, Cs, sind zahlreiche Fälle krystallographisch untersucht. SiF_6K_2 ist kubisch, $SiF_6(NH_4)_2$ ist kubisch und hexagonal; im hexagonalen System krystallisiren auch $TiF_6(NH_4)_2$, ZrF_6Cs_2, $SnF_6(NH_4)_2$, $MnF_6(NH_4)_2$. Rhombisch krystallisiren ZrF_6K_2 und $ZrF_6(NH_4)_2$. Nach der vollständig analogen chemischen Zusammensetzung sollten die Salze der ganzen Gruppe isomorph sein; nach den bisherigen krystallographischen Untersuchungen sind drei Formen von Krystallen bei verschiedenen hierher gehörigen Salzen beobachtet, die ihrerseits nicht durch gleichzeitige Beobachtung an einem Salze eine Deutung der auffälligen Erscheinung gestatten. Es wurden im Folgenden einige Beispiele dieser Gruppe einer eingehenden Untersuchung unterzogen, um möglicherweise durch Auffinden mehrerer Modificationen bei ein und demselben Salze eine Verbindung herzustellen.

Zur Untersuchung gelangten die Salze $SiF_6(NH_4)_2$, SiF_6K_2, SiF_6Rb_2, $ZrF_6(NH_4)_2$, ZrF_6K_2. Es ist wenigstens theilweise gelungen, für einzelne dieser Salze mehrere Modificationen festzustellen.

Ammoniumsiliciumfluorid $SiF_6(NH_4)_2$.

Eine kubische und eine hexagonale Modification dieses Salzes wurde bereits von Marignac[1]) beobachtet.

α-Modification. Spec. Gewicht 2,011. Gossner.

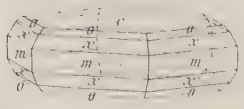
Bildet sich aus wässeriger Lösung bei Temperaturen über 13°.

Oktaëder oder Oktaëder mit Würfel. Einfachbrechend. Höchst vollkommene Spaltbarkeit nach dem Oktaëder.

β-Modification. Spec. Gewicht 2,152. Gossner.

Bildet sich aus wässeriger Lösung um ca. 12° neben der α-Modification; von ca. 5° abwärts entsteht nur die β-Modification.

Fig. 4.



Hexagonal-holoëdrisch.

$$a : c = 1 : 0{,}8281.$$

Beobachtete Formen: $c\{0001\}$, $m\{10\bar{1}0\}$, $o\{10\bar{1}1\}$, $x\{20\bar{2}1\}$ (Fig. 4).

1) Ann. Min. 1857 (5), **12**, 19; Ann. Chim. Phys. 1860 (3), **60**, 301.

Die Krystalle sind tafelig nach c. x fehlt oft.

	Berechnet:	Beob. Gossner:	Marignac:
$o : c = (10\bar{1}1) : (0001)$	—	*43°43′	43°40′
$o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	40°26′	40 25	40 24
$x : c = (20\bar{2}1) : (0001)$	62 20	62 26	62 25
$x : x = (20\bar{2}1) : (02\bar{2}1)$	52 34	52 35	52 30

Vollkommene Spaltbarkeit nach (0001).

Doppelbrechung schwach. Einaxig-negativ.

Die Aetzfiguren auf (0001) bilden ein Hexagon von der Stellung des Prismas $\{10\bar{1}0\}$. Auf einer Prismenfläche $(10\bar{1}0)$ entstehen Vertiefungen, die sich durch eine achtseitige Fläche kundthun. Die Seiten sind parallel den Prismenkanten, den Kanten $(0001) : (10\bar{1}0)$ und den Kanten $(10\bar{1}0) : (01\bar{1}1)$ und $(10\bar{1}0) : (1\bar{1}01)$.

Marignac hat eine Veränderung der hexagonalen Modification beim Erwärmen nicht beobachtet.

In festem Zustande scheinen beide Modificationen beliebig lange auch neben einander bei gewöhnlicher Temperatur zu bestehen. Erhitzt man die hexagonale Modification längere Zeit auf dem Wasserbade, so zerfällt sie zu einem Pulver; es tritt jedenfalls Umwandlung in die kubische Modification ein. Doch verläuft diese Umwandlung nur äusserst langsam, weshalb auch eine genaue Ermittelung der Umwandlungstemperatur nur durch Bestimmung der Löslichkeitscurve möglich wäre. Der sichere Nachweis einer Umwandlung der hexagonalen Form in die kubische lässt sich erbringen, wenn man einige Krystalle der ersteren zusammen mit einigen Tropfen Wasser in einem Reagensglase auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der hexagonalen Modification entsteht nach einiger Zeit ein grobkörniges Aggregat der kubischen Form. Die Körner sind klar und durchsichtig und erweisen sich als einfachbrechend. Eine Umwandlung im entgegengesetzten Sinne konnte nicht nachgewiesen werden. Die Frage, ob Monotropie oder Enantiotropie vorliegt, ist also nicht zu beantworten.

Kaliumsiliciumfluorid SiF_6K_2.

α-Modification (kubisch). Spec. Gewicht 2,746. Gossner.

Zuerst von Marignac beobachtet.

Oktaëder oder Oktaëder mit Würfel. Kleine, einfachbrechende Krystalle. Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Oktaëder.

β-Modification. Spec. Gewicht 3,081. Gossner.

Dieselbe erhielt ich nur zweimal bei vollständigem Eintrocknen einer Lösung bei ca. 10°.

Hexagonal. $a : c = 1 : 0{,}8003$.

Beobachtete Formen: $c\{0001\}$, $x\{20\bar{2}1\}$. Die Krystalle sind sehr kleine, nach c dünntafelige Blättchen. Nur wenige derselben waren messbar, so dass vielleicht das obige Axenverhältniss nicht so genau ist, wie das des NH_4-Salzes.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : x = (0001) : (20\bar{2}1)$	—	*61°35′
$x : x = (20\bar{2}1) : (02\bar{2}1)$	52°25′	52 36

Spaltbarkeit vollkommen nach (0001). Doppelbrechung schwach; einaxig-negativ.

Rubidiumsiliciumfluorid.

Dieses ist noch schwerer löslich als das K-Salz, weshalb messbare Krystalle aus wässeriger Lösung nicht zu erhalten waren. Doch liessen sich auch hier zwei Modificationen nachweisen.

α-Modification. Beim langsamen Erkalten einer in der Wärme gesättigten Lösung in mikroskopischen, einfachbrechenden Oktaëdern erhalten.

β-Modification. Beim vollständigen Eintrocknen einer Lösung bei ca. 16° wurden winzige, dünne sechsseitige Blättchen erhalten unter nicht näher zu ermittelnden Bedingungen, da meist nur einfachbrechende Krystalle beobachtet wurden. Die Blättchen waren einaxig-negativ.

Ammoniumzirkonfluorid $ZrF_6(NH_4)_2$.

Als rhombisch zuerst von Marignac beschrieben (γ-Modification); es gelang noch eine zweite hexagonale Modification (β-Modification) zu beobachten.

γ-Modification. Von Marignac[1]) beobachtet; beim Verdunsten einer Lösung unter dem Mikroskope konnte ich dieselbe immer beobachten, dagegen erhielt ich messbare Krystalle nicht; es schied sich vielmehr beim Verdunsten immer viel Zirkondioxyd ab, während die rhombischen Krystalle selbst schlechte Ausbildung zeigten. Beim langsamen Erkalten einer in der Wärme gesättigten Lösung bildeten sich neben Zirkondioxyd immer monokline Krystalle von complicirterer Zusammensetzung.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}5738 : 1 : 0{,}659$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $a\{100\}$, $s\{102\}$, $x\{122\}$. Gewöhnlich Prismen, gebildet von b, vorherrschend, und m, mit c als Endigung; a, s und x seltener.

	Berechnet:	Beob. Marignac:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*59°42′
$x : x = (122) : (1\bar{2}2)$	—	*59 30
$a : x = (100) : (122)$	64°23′	64 20

1) Ann. Chim. Phys. 1860 (3), **60**, 273.

	Berechnet:	Beob. Marignac:
$c : s = (001) : (102)$	$= 29^0 52'$	$30^0\ 0'$
$c : x = (001) : (122)$	$41\ 10$	$41\ 0$
$m : x = (110) : (122)$	$51\ 32$	$51\ 20$
$m : s = (110) : (102)$	$64\ 25$	$64\ 16$

β-Modification. Spec. Gew. 2,790[1]). Gossner.

Mehrere Male erhalten beim vollständigen Eintrockenen einer Lösung des rhombischen Salzes. Es schied sich dabei zuerst immer ein Gemenge von Zirkondioxyd und der rhombischen Modification ab, von dem die Mutterlauge von Zeit zu Zeit abgegossen wurde. Aus den letzten Mutterlaugen bildete sich dann die β-Modification.

Hexagonal. $a : c = 1 : 0{,}8115.$

Beobachtete Formen: $c = \{0001\}$, $x = \{20\bar{2}1\}$. Nach der Basis äusserst dünne Blättchen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : x = (0001) : (20\bar{2}1)$	$=$ —	$*61^0 55'$
$x : x = (20\bar{2}1) : (02\bar{2}1)$	$= 52^0 21'$	$52\ 19\frac{1}{2}$

Doppelbrechung schwach; einaxig-negativ.

Kaliumzirkonfluorid. Ausser der von Marignac beobachteten rhombischen Form, die mit dem rhombischen $ZrF_6(NH_4)_2$ vollkommen übereinstimmt, war eine weitere Modification nicht aufzufinden.

Im Vorausgehenden sind zwar für einige Salze die fehlenden Modificationen beobachtet, doch waren bei keinem Salze alle drei Formen zu ermitteln. Die Salze der Siliciumfluorwasserstoffsäure krystallisiren dimorph, kubisch und hexagonal. Ebenso ist die Reihe der Zirkonfluorwasserstoffsäure dimorph; die beiden Modificationen, die allerdings gleichzeitig nur beim Ammoniumsalz beobachtet sind, gehören hier jedoch dem hexagonalen und dem rhombischen System an. Die hexagonale Form der beiden Gruppen ist sicher isomorph und identisch, wegen der vollständigen krystallographischen Aehnlichkeit. Die bei der einen der beiden Reihen fehlende kubische, bez. rhombische Modification hoffte ich durch Mischungsversuche zu erhalten. Eine Lösung, enthaltend gleiche Gewichtstheile $SiF_6(NH_4)_2$ und $ZrF_6(NH_4)_2$, schied zweierlei Krystalle ab, ein unreines Aggregat des Zirkonsalzes, an dem eine genaue Bestimmung des spec. Gewichtes nicht vorzunehmen war, und schöne grosse Oktaëder. Dieselben ergaben bei verschiedenen Krystallisationen das spec. Gewicht 2,009; 2,013; 2,010; sie

1) Dieser Werth ist vielleicht in Folge der Kleinheit der Krystalle, die ein scharfes Einstellen der Schwebeflüssigkeit sehr erschwerte, etwas ungenau.

waren also reines $SiF_6(NH_4)_2$, ohne eine isomorphe Beimengung des Zirkonsalzes.

Chlor-Bromsubstitutionsproducte des Aethans.

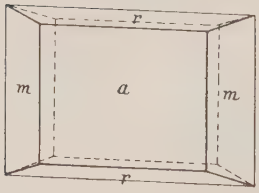
Von den vollständig durch Halogen substituirten Derivaten des Aethans wurde das Perchloräthan C_2Cl_6 von Lehmann[1]) als trimorph erkannt. Es ist rhombisch bis 46°, wird dann triklin und schliesslich bei 71° kubisch. Die Umwandlungspunkte sind von Schwarz[2]) ermittelt. Durch allmähliche Vertretung von Chlor durch Brom erhält man eine Reihe ganz analoger Körper: Perchloräthan, Dibromtetrachloräthan symmetrisch und unsymmetrisch, Perbromäthan.

Diese Körper sind im Folgenden krystallographisch untersucht und dabei besonders die Polymorphieverhältnisse der einzelnen Verbindungen festgestellt.

Perchloräthan C_2Cl_6.

Spec. Gew. 2,091 Gossner.

Fig. 5.



Früher bereits gemessen von Brooke (Ann. of Phil. 1824, **23**, 364): Grosse, wasserklare Krystalle, leicht aus Aether oder Schwefelkohlenstoff zu erhalten.

Rhombisch-bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}5677 : 1 : 0{,}3160.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $r\{101\}$, $m\{110\}$, selten $b\{010\}$, $x\{121\}$. Krystalle kurzsäulig oder dicktafelig nach a. Fig. 5 zeigt die gewöhnliche Ausbildungsweise. In frischem Zustande lebhaft glänzend, werden die Krystalle an der Luft oberflächlich rasch trübe.

	Berechnet:	Beob. Gossner:	Brooke:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*59°10′	59°20′
$r : r = (101) : (\bar{1}01)$	—	*58 12	58 0
$r : m = (101) : (110)$	64°58	64 57	65 5
$r : x = (101) : (121)$	28 54	28 56	—

Spaltbarkeit nicht vorhanden.

Ebene der optischen Axen ist (100); c erste Mittellinie; starke Doppelbrechung, negativ; $v > \varrho$. $2E = 66°28'$ (Natrium).

Dibromtetrachloräthan, symmetrisches $\begin{matrix} CCl_2Br \\ | \\ CCl_2Br \end{matrix}$.

Spec. Gew. 2,713. Gossner.

Dargestellt nach Bourgoin (Bull. soc. chim. 1875, **24**, 114) aus C_2Cl_4 und Brom im Sonnenlichte. Grosse farblose Krystalle aus Aether.

1) l. c. 2) l. c.

Rhombisch-bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}5646 : 1 : 0{,}3129.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $r\{101\}$, $b\{010\}$, sehr selten $x\{121\}$. Ausbildung und Figur wie beim Perchloräthan.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*58°54′
$r : r = (101) : (\bar{1}01)$	—	*57 59
$r : m = (101) : (110)$	65° 2′	65 1
$r : x = (101) : (121)$	28 41½	28 42
$m : x = (110) : (121)$	52 41	52 43
$r : x = (\bar{1}01) : (121)$	62 17	62 12

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen ist (100), c erste Mittellinie. Starke Licht- und Doppelbrechung; negativ; $2E = 87°45'$ (Natrium).

Zwei natürliche Prismen, gebildet von den Flächen (110) und ($\bar{1}10$) und von den Flächen (101) und ($10\bar{1}$), dienten zur Bestimmung der Brechungsindices.

Brechungsindices für *Na*-Licht:

$$\alpha = 1{,}6308$$
$$\beta = 1{,}6978$$
$$\gamma = 1{,}7132$$

Dibromtetrachloräthan, unsymmetrisches $\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CClBr_2 \end{matrix}$.

Spec. Gew. 2,794. Gossner.

Dargestellt nach Bourgoin (Bull. soc. chim. 1874, **23**, 4) durch Einwirken von Chlor auf Acetylentetrabromid im Sonnenlichte. Krystalle aus Aether-Alkohol.

Rhombisch-bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}5612 : 1 : 0{,}3171.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $r\{101\}$, $b\{010\}$. Krystalle meist kurzprismatisch. Sie sind sehr unbeständig und werden an der Luft oberflächlich sofort trübe.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*58°36′
$r : r = (101) : (\bar{1}01)$	—	*58 36
$r : m = (101) : (110)$	64°36′	64 33

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

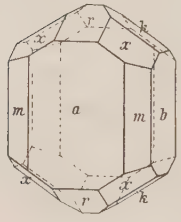
Ebene der optischen Axen (100); Doppelbrechung stark, negativ. Auf einem Schliffe parallel (001) sind beide Axen am Rande des Gesichtsfeldes sichtbar.

Perbromäthan C_2Br_6.

Spec. Gew. 3,823. Gossner[1]).

Dargestellt nach Reboul (Liebig's Annal. 1862, **124**, 268) durch Einwirken von Brom auf C_2HBr_5 im Einschmelzrohre bei höherer Temperatur.

Fig. 6.



Schöne Krystalle aus Schwefelkohlenstoff.

Rhombisch-bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}5639 : 1 : 0{,}3142.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$, $x\{121\}$, selten $k\{021\}$. Kurzprismatische Krystalle von der Ausbildung der Fig. 6. Sie sind ungemein glänzend und auch im Gegensatze zu den übrigen Gliedern dieser Gruppe gegen Luft sehr beständig.

		Berechnet:	Beobachtet:
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*58°50′
$r : r$	$= (101) : (\bar{1}01)$	—	*58 15
$r : m$	$= (101) : (110)$	64°55′	64 55
$a : x$	$= (100) : (121)$	64 45	64 45
$r : x$	$= (101) : (121)$	28 45½	28 45
$r : x$	$= (101) : (\bar{1}21)$	62 31½	62 31

Ohne deutliche Spaltbarkeit.

Ebene der optischen Axen (100); c erste Mittellinie; starke Licht- und Doppelbrechung; negativ; $v > \varrho$; $2E = 79°30'$.

Brechungsindices für Na-Licht, gemessen an natürlichen Prismen:

$$\alpha = 1{,}740$$
$$\beta = 1{,}8466$$
$$\gamma = 1{,}8626$$

Aetzfiguren.

Aetzfiguren wurden mit Aether erhalten bei C_2Br_6 und bei $C_2Cl_4Br_2$ symmetrisch. Nach ihnen gehört die Gruppe der holoëdrischen Klasse an. Die Aetzfiguren auf (100) besitzen achtseitigen Umriss — zwei Kanten parallel den Prismen, zwei parallel den Combinationskanten (001):(100) und zwei weitere Paare parallel der Kante zwischen (100) und (121). Auf (010) sind die Aetzfiguren ganz ähnlich; nur scheint die Neigung der vier letzten

1) Das spec. Gewicht wurde hier mangels einer geeigneten Schwebeflüssigkeit mit dem Muthmann'schen Pyknometer bestimmt, besitzt also nicht die bei der Schwebemethode zu erreichende Genauigkeit.

Begrenzungslinien verschieden zu sein. Die Aetzfiguren auf {110} liegen symmetrisch zu den drei Symmetrieebenen.

Aus der krystallographischen Untersuchung ergiebt sich, dass die vier gemessenen Körper eine vollständig isomorphe Reihe bilden. Zum Vergleich wurden für die ganze isomorphe Gruppe die topischen Axen berechnet. In der folgenden Tabelle sind die Glieder der Reihe nach der Grösse des Molekularvolumens angeordnet. Mit steigendem Molekularvolumen nehmen die Werthe für alle drei topischen Axen zu, allerdings mit verschiedener Geschwindigkeit.

	Spec. Gew.	$a : b : c$	Mol.-Vol.	Topische Axen		
				χ	ψ	ω
C_2Cl_6	2,091	0,5677 : 1 : 0,3160	113,34	4,8713	8,5808	2,7115
$C_2Cl_4Br_2$ unsymm.	2,794	0,5612 : 1 : 0,3171	116,72	4,876	8,6884	2,7551
$C_2Cl_4Br_2$ symm.	2,713	0,5646 : 1 : 0,3129	120,16	4,9647	8,7949	2,7520
C_2Br_6	3,823	0,5639 : 1 : 0,3142	131,83	5,1099	9,0618	2,8472

Polymorphie.

Es war zu hoffen, dass die von Lehmann für das Perchloräthan nachgewiesene Trimorphie auch bei den anderen Gliedern der eben beschriebenen isomorphen Reihe sich vorfinde. Die zu diesem Zwecke angestellte Untersuchung gestaltete sich hier schwieriger, weil die Substanzen nicht unzersetzt schmelzen und deswegen keine zur Beobachtung geeigneten dünnen Schichten herzustellen gestatten, und dann besonders deswegen, weil die fraglichen Substanzen schon bei gewöhnlicher Temperatur ungemein flüchtig sind. Deshalb wurde die Untersuchungsmethode hier etwas modificirt.

Die makroskopische Untersuchung der drei Körper $C_2Cl_4Br_2$ symmetrisch, $C_2Cl_4Br_2$ unsymmetrisch und C_2Br_6 ergab, dass klare Krystalle beim Erwärmen in einem verschlossenen Glasrohre bei einer bestimmten Temperatur durch und durch trüb wurden und beim Schütteln auch sehr oft in Pulver zerfielen. Bei C_2Br_6 trat ausserdem beim weiteren Erwärmen plötzlich eine lebhaft orange Farbe auf, die beim weiteren Steigern der Temperatur constant blieb. Durch diese vorläufigen Versuche war wahrscheinlich gemacht, dass die beiden Dibromtetrachloräthane mindestens zwei, das C_2Br_6 drei Modificationen besitzt.

Da zur mikroskopischen Untersuchung hinreichend dünne Schichten durch Erstarren aus dem Schmelzflusse nicht zu erhalten waren, so wurde Krystallisation aus einem Lösungsmittel versucht. Als geeignet erwies sich Terpentinöl. Die zu untersuchende Substanz wurde darin in gelinder Wärme gelöst; bei einigermassen langsamem Erkalten eines Tropfens einer

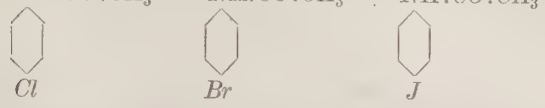
solchen Lösung auf dem Objectträger unter Deckglas wurde die gelöste Substanz in sehr dünnen, brauchbaren Blättchen erhalten. Das überschüssige Terpentinöl liess sich mit Filtrirpapier absaugen. Um das durch die grosse Flüchtigkeit der Krystalle bedingte Wegsublimiren zu verhindern, wurden Deckglas und Objectträger luftdicht mit einander durch Wasserglas verkittet. Auf diese Weise hergestellte Präparate der drei fraglichen Substanzen wurden sodann in der gewöhnlichen Weise in dem mit Asbest umhüllten Metallkasten unter gleichzeitiger Beobachtung im polarisirten Lichte langsam erwärmt.

$C_2Cl_4Br_2$ symm. Die ursprünglichen Blättchen, welche lebhafte Interferenzfarben zeigten, gingen plötzlich bei einer bestimmten Temperatur in ein Aggregat einer bedeutend schwächer doppeltbrechenden Form über. Die von einem Punkte aus beginnende Umwandlung schritt deutlich verfolgbar weiter; die neue Modification zehrte unter einer sich langsam verschiebenden Grenze die ursprüngliche Form auf. Beim weiteren Erwärmen wurde plötzlich das ganze Krystallaggregat isotrop. Beim Abkühlen traten die Umwandlungen in der umgekehrten Reihenfolge auf. Die erste Umwandlung erfolgte bei 80°, die zweite bei 108°—109°.

$C_2Cl_4Br_2$ unsymm. und C_2Br_6. Bei diesen beiden Körpern musste die Erwärmung so weit geschehen, dass auch der Wasserglasabschluss theils durch Trübwerden, theils durch entstehende Risse, durch die die Kryställchen fortsublimirten, die Beobachtung erschwerte und schliesslich unmöglich machte. Der Uebergang in eine zweite, schwächer doppeltbrechende Modification liess sich auch bei diesen Körpern noch nachweisen; dagegen war eine kubische Modification wegen der hohen Temperatur nicht mehr zu ermitteln. Dieselbe ist jedoch beim Perbromäthan durch makroskopische Beobachtung mit ziemlicher Sicherheit festgestellt, so dass also nur beim unsymmetrischen Dibromtetrachloräthan der Nachweis der kubischen Modification nicht erbracht ist.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich als Resultat: Perchloräthan, die beiden Dibromtetrachloräthane und das Perbromäthan bilden eine vollständige isotrimorphe Reihe; die bei gewöhnlicher Temperatur bestehende Modification ist bei allen vier Körpern durch Messung als rhombisch ermittelt; bei einer bestimmten Temperatur findet Umwandlung in eine zweite doppeltbrechende Modification, jedoch mit schwächerer Doppelbrechung, statt. Auch diese Form besteht bei allen vier Substanzen in reinem Zustande. Endlich bei höherer Temperatur findet der Uebergang in eine kubische Modification statt.

p-Chlor-, p-Brom- und p-Jodacetanilid



Acetanilid wurde bereits von Lehmann[1]) als dimorph-monotrop erkannt. Beobachtet man geschmolzenes Acetanilid im polarisirten Lichte, so erhält man aus dem unterkühlten Schmelzflusse meist zuerst eine labile Form, die sich beim Abkühlen rasch in eine stabile umwandelt. Die labile Form ist in Krystallen nicht bekannt. Es wäre nun eine wichtige Frage, ob sich diese Dimorphie auch auf die Monohalogensubstitutionsproducte des Acetanilids, mit dem Halogen in der p-Stellung, die ja jedenfalls in morphotroper Beziehung zum Acetanilid stehen, ausdehne, ob mit anderen Worten jede der beiden Modificationen wieder eine getrennte morphotrope Reihe liefern könnte. Der zweite Grund, der Veranlassung gab, die drei genannten Körper auf Dimorphie hin zu untersuchen, waren einige Unregelmässigkeiten, die sie in physikalischer und krystallographischer Hinsicht zeigten. p-Chloracetanilid schmilzt bei 179°, p-Bromacetanilid bei 167,5° und die entsprechende Jodverbindung bei 181°. Die Schmelzpunkte steigen oder fallen also nicht regelmässig mit dem Atomgewichte des Halogens, wie doch zu erwarten wäre. Was die Krystallform anlangt, so krystallisirt die Chlorverbindung nach Fels[2]) rhombisch mit einer vollkommenen Spaltbarkeit nach (100). Die Brom-[3]) und die Jodverbindung[4]) dagegen sind monoklin, allerdings mit sehr grosser Annäherung an das rhombische System und mit Winkeln und Axenverhältnissen, die denen des p-Chloracetanilids sehr nahe stehen[5]). Doch ist die Aehnlichkeit wieder aufgehoben durch eine ganz abweichende Spaltbarkeit. Diese geht beim Brom- und Jodacetanilid nach (301). Es liegt also hier keine Isomorphie der drei Körper vor, die doch mindestens bei der Chlor- und Bromverbindung vorhanden sein sollte.

Die Untersuchung der drei Substanzen geschah in der gewöhnlichen Weise.

p-Chloracetanilid. Schmilzt man diese Verbindung unter dem Lehmann'schen Krystallisationsmikroskope, so erstarrt der rasch abgekühlte Schmelzfluss gewöhnlich zu einem radialstrahligen Aggregate doppeltbrechen-

1) Diese Zeitschr. 1885, **10**, 9. 2) Ebenda 1900, **32**, 386.
3) Mügge, diese Zeitschr. 1880, **4**, 335.
4) Sansoni, diese Zeitschr. 1894, **18**, 102.
5) Die krystallographischen Constanten sind:

Cl	$a : b : c = 1{,}3347 : 1 : 0{,}6857$;	$\beta = 90^0\ 0'$
Br	$a : b : c = 1{,}3899 : 1 : 0{,}7221$;	$\beta = 90\ 19$
J	$a : b : c = 1{,}4185 : 1 : 0{,}7415$;	$\beta = 90\ 29$

der Krystalle. Dieselben stellen eine labile Modification dar, die wahrscheinlich monoklin ist. Beim längern Liegen ist nämlich zu beobachten, dass das Aggregat seine Doppelbrechung langsam änderte und sich in eine stabile Modification umwandelte. Die labile Form ist verhältnismässig beständig, und es ist zur besseren Beobachtung der Umwandlungserscheinungen nöthig, die Umwandlung durch Erwärmen zu beschleunigen. Dabei beginnt dann plötzlich von irgend einer Stelle eine Aenderung in der Doppelbrechung und schreitet langsam weiter, bis an Stelle des ursprünglichen radialstrahligen Aggregates ein körniges Gemenge entstanden ist. Man sieht deutlich, wie die Grenze zwischen der labilen und stabilen Form langsam vorwärts schreitet. Unterbricht man die Erwärmung, so steht die Umwandlung oft stille und beide Modificationen bestehen längere Zeit neben einander. Beim weiteren Erwärmen, oft auch von selbst, schreitet die Umwandlung weiter. Eine Umwandlung im entgegengesetzten Sinne war nicht zu beobachten. Chloracetanilid besitzt also zwei Modificationen, eine rhombische stabile und eine wahrscheinlich monokline, die immer labil ist.

p-Brom- und p-Jodacetanilid. Die Resultate, die die Untersuchung dieser beiden Körper giebt, sind ganz ähnliche. Bromacetanilid erstarrt aus dem Schmelzflusse beim raschen Abkühlen oft zu einem radialstrahligen Aggregate, das im parallelen Lichte das schwarze Kreuz der Sphärolithe zeigt. Die dunkeln Arme sind parallel den Schwingungsrichtungen der Nicols; es würde dies auf das rhombische System hindeuten. Diese Form ist jedoch labil; denn noch während des Abkühlens beginnt von irgend einer Stelle aus die Doppelbrechung sich zu ändern. Auch hier ist die Grenze, unter der die beiden Modificationen an einander stossen, deutlich in ihrem Fortschreiten über das Gesichtsfeld zu verfolgen. Schliesslich ist an Stelle der Sphärolithenstructur ein körniges Aggregat einer zweiten stabilen Modification getreten, welche die bekannte monokline Form des p-Bromacetanilids darstellt. Die labile Form ist hier viel unbeständiger als bei der entsprechenden Chlorverbindung. Es tritt immer schon während des Abkühlens Umwandlung ein, und zwar erfolgt dieselbe fast momentan.

p-Jodacetanilid ist in seinem Verhalten vollständig analog. Also besitzen auch diese beiden Körper eine vollständig labile und eine immer stabile Modification; letztere ist monoklin; erstere wahrscheinlich rhombisch.

Wegen der grossen Unbeständigkeit der labilen Form war es nicht möglich, dieselbe in grösseren Mengen oder in Krystallen zu erhalten. Auch die Schmelzpunkte der labilen Modificationen konnten aus demselben Grunde nicht ermittelt werden.

Die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung dürften folgende Deutung für die Beziehung zwischen den drei Körpern als sehr wahrscheinlich erscheinen lassen. Die drei Verbindungen krystallisiren jede in zwei Modificationen; sie bilden also eine isodimorphe Reihe. Die eine Reihe

ist rhombisch mit Spaltbarkeit nach (100). In der rhombischen Form ist stabil nur das Chloracetanilid bekannt. Die beiden anderen Körper treten in dieser Form nur labil auf. Die zweite Reihe dagegen krystallisirt monoklin, mit Spaltbarkeit nach (301). Stabil treten in dieser die Brom- und Jodverbindung auf, labil die Chlorverbindung. Die beiden Modificationen sind einander sehr nahe stehend in Winkeln und Axenverhältniss. Trotzdem sind wir gezwungen, in Folge der ganz abweichenden Spaltbarkeit, für beide eine ganz verschiedene Structur anzunehmen, weshalb auch eine Erklärung durch pseudosymmetrische Zwillingsbildung ausgeschlossen ist. Die beiden Modificationen stehen jedenfalls in morphotroper Beziehung zu den beiden Formen des Acetanilids, und zwar steht wahrscheinlich wegen der analogen Spaltbarkeit die rhombische Form des Acetanilids mit der rhombischen Form der drei eben untersuchten Körper, ebenso die beiden monoklinen Formen mit einander in Beziehung. Das Auftreten von zwei Modificationen, von denen die eine bei der Chlorverbindung, die andere bei der Brom- und Jodverbindung stabil auftritt, giebt auch eine Erklärung für die unregelmässige Lage der Schmelzpunkte gegen einander. Die Schmelzpunkte gehören immer nur der stabilen Form an, also zwei verschiedenen Reihen. Aus der rhombischen Reihe ist nur der Schmelzpunkt des p-Chloracetanilids bekannt, während der Schmelzpunkt der beiden in dieser Modification labil auftretenden Körper nicht bekannt ist; auf der anderen Seite gehört der bekannte Schmelzpunkt der Brom- und Jodverbindung der monoklinen Reihe an, in der für das p-Chloracetanilid ein Schmelzpunkt nicht bekannt ist.

Gruppe der sauren Sulfate und Selenate von NH_4, K, Tl.

Allgemeine Formel: $(SO_4)_2\overset{I}{R}_3H$.

$(SO_4)_2(NH_4)_3H$ wurde von Marignac[1]) und Wyrouboff[2]) als monoklin beschrieben. Damit isomorph ist nach denselben Autoren das entsprechende K-Salz; für das letztere hat Wyrouboff gezeigt, dass die scheinbar einfachen Krystalle immer aus Zwillingen aufgebaut sind. Das Thalliumsalz ist nach Stortenbeker[3]) hexagonal. Die drei Salze sind also hiernach nicht, wie erwartet werden könnte, isomorph. Im Folgenden wurden die Salze, mit Einschluss einiger Selenate, einer eingehenden krystallographischen Untersuchung unterworfen und besonders hinsichtlich einer möglichen Polymorphie geprüft.

Saures schwefelsaures Ammonium $(SO_4)_2(NH_4)_3H$.

Spec. Gewicht: 1,831. Gossner.

Gemessen von Marignac (Ann. des Min. 1857, **12**, 38), Scacchi

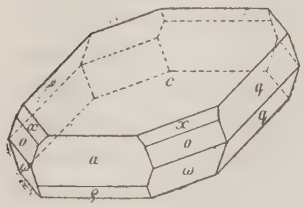
1) Ann. des Min. 1857, **12**, 38.

2) Bull. soc. min. franç. 1880, **3**, 208; Ref. diese Zeitschr. **8**, 624.

3) Rec. trav. chim. Pays-Bas 1902, **21**, 87.

(Mem. Acc. Nap. 1867 (2), **4**) und Wyrouboff (Bull. de la Soc. miner. de Fr. 1880, **3**, 208). Nach Mitscherlich (Pogg. Ann. 1836, **39**, 195) entsteht das Salz beim Erkalten einer heiss gesättigten wässerigen Lösung von $SO_4(NH_4)_2$, welche 1 Mol. $SO_4(NH_4)_2$ und 1 Mol. SO_4H_2 enthält.

Fig. 7.



Monoklin-prismatisch.

$a : b : c = 1{,}7390 : 1 : 2{,}6474$; $\beta = 102^0\,6'$.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $x\{113\}$ (Fig. 7). Dünne Tafeln nach c. Marignac beobachtete die Combination c, a, q, o, ω, selten x; Wyrouboff beobachtete noch ϱ, nie aber x. Scacchi, der die Krystallform für rhomboëdrisch hielt, beobachtete oktaëderähnliche Krystalle. Die von mir beobachteten Krystalle waren immer sechsseitige Blättchen, gebildet von der vorherrschenden Form c, mit den untergeordneten Formen a, o, ω, seltener ϱ.

	Berechnet:	Beob. Marignac:	Wyrouboff:
$o : o = (111) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	—	*104°56′	104°54′
$c : o = (001) : (111)$	—	*66 10	66 20
$c : a = (001) : (100)$	—	*77 54	78 0
$o : a = (111) : (100)$	57°58′	58 0	—
$a : q = (100) : (011)$	85 40	—	—
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	115 24	115 0	—
$c : \omega = (001) : (11\bar{1})$	102 51	103 0	—
$a : \omega = (100) : (11\bar{1})$	64 37	64 50	—
$c : q = (001) : (011)$	68 53	69 0	—
$c : x = (001) : (113)$	41 59	42 ca.	—
$c : \varrho' = (001) : (\bar{1}01)$	65 27	—	65 57
$\varrho' : q = (\bar{1}01) : (011)$	69 58	—	—

Ebene der optischen Axen senkrecht zu (010). Durch (001) sind die Axenbilder am Rande des Gesichtsfeldes sichtbar. Spaltbar {001} vollkommen.

Verhalten beim Erwärmen.

Zu diesen Versuchen dienten pseudohexagonale Blättchen, welche die Formen {001}, {100}, {111} und {11$\bar{1}$} zeigten. Erhitzt man ein solches Blättchen, parallel zur Basis, unter gleichzeitiger Beobachtung im polarisirten Lichte, so zerfällt der ursprünglich vollständig einheitliche Krystall ganz allmählich mit steigender Temperatur in lauter Zwillingslamellen. Die einzelnen Lamellen durchschneiden einander unter 60° ca. und stehen senkrecht auf den drei Seitenpaaren des pseudohexagonalen Blättchens. Bei zunehmender Temperatursteigerung wird die Zahl der Lamellen immer grösser, bis allmählich die Platte überhaupt keine Dunkelstellung mehr besitzt; weiterhin entstehen dann Partieen, die in jeder Stellung dunkel bleiben,

bis schliesslich die ganze Platte zwischen gekreuzten Nicols in jeder Stellung dunkel erscheint. Stellt man eine monokline Platte zuerst auf dunkel und erwärmt dann, so tritt zuerst Aufhellung und schliesslich wieder Dunkelwerden ein. Führt man die Beobachtung im convergenten Lichte aus, so sieht man das ursprüngliche zweiaxige Bild allmählich verschwinden; bei genügend hoher Erwärmung tritt ein einaxiges Bild senkrecht zur Platte auf, das jetzt bei weiterer Erhöhung der Temperatur bleibt. Die Umwandlung ist gegen 140° vollendet. Der Krystall ist dabei vollkommen einheitlich und klar geblieben. Der neue Krystall ist ein einheitliches trigonales Individuum mit negativer Doppelbrechung. Beim Abkühlen tritt der Process umgekehrt ein. In dem dunklen Blättchen entstehen allmählich helle Partieen. Der Endzustand ist meistens ein aus Zwillingslamellen bestehender Krystall, doch wird oft auch der ursprüngliche, einheitliche monokline Krystall mit derselben optischen Orientirung zurückerhalten, besonders wenn man die Erwärmung und Abkühlung langsam vor sich gehen lässt.

Im convergenten Lichte sieht man dann beim Abkühlen das Kreuz des einaxigen Bildes sich langsam öffnen und mit dem Grösserwerden des Axenwinkels die Mittellinie sich allmählich gegen die Normale der Platte neigen; in Folge der entstehenden Zwillingslamellirung wird aber die Erscheinung bald undeutlich und kann daher nicht durch alle Zwischenstadien des Ueberganges zu der ursprünglichen Orientirung der Axen verfolgt werden.

Charakteristisch für diese Umwandlung, wenn man die Erscheinung so nennen darf, ist, dass der Krystall vollkommen klar bleibt, auch in dickeren Schichten. Aus einem monoklinen Krystalle, mit den Flächen der Formen c, a, o und ω, wird beim Erwärmen ein trigonaler Krystall, dessen Flächen in ganz bestimmter Beziehung zu den Flächen des urprünglichen pseudotrigonalen Krystalls stehen. Beide haben c als gemeinsame Basis. a und ω bilden ein Rhomboëder; die Flächen von o bilden einen Theil der Flächen eines zweiten Rhomboëders, das durch die weiteren Flächen der monoklinen Form $\varrho\{10\bar{1}\}$ vervollständigt wird.

Betrachtet man diese Art der Umwandlung im Vergleich zu den Umwandlungserscheinungen, die eine Substanz mit zwei sicher physikalisch verschiedenen Modificationen zeigt, so findet man bedeutende Unterschiede. Erstens bleiben die Krystalle vollständig klar und einheitlich; die Umwandlung erfolgt zwar durch Auftreten zahlreicher Zwillingslamellen, doch ist das Gesammtresultat ein Krystall mit genau denselben Flächen, die sich bei beiden Formen unter fast denselben Winkeln schneiden. Nur der Grad der Symmetrie, den der bei höherer Temperatur bestehende Körper zeigt, ist ein höherer. Ein zweiter Unterschied besteht in dem Verlaufe der Umwandlung; der Uebergang der monoklinen in die trigonale Form ist ein stetiger. Die Zahl der Zwillingslamellen wächst stetig mit steigender Temperatur; dabei bleibt die Substanz physikalisch immer dieselbe. Deswegen besteht

auch kein physikalischer Unterschied zwischen dem Endzustande, dem vollkommen trigonalen Krystalle, und dem ursprünglichen monoklinen Krystalle.

Saures schwefelsaures Kali $(SO_4)_2K_3H$.

Spec. Gew.: 2,599. Gossner.

Gemessen von Marignac (Ann. Min. 1856, **9**, 7), Scacchi (l. c. S. 159) und Wyrouboff (Bull. soc. min. fran. 1880, **3**, 209). Bildet sich aus einer Lösung von SO_4KH, nachdem sich neutrales SO_4K_2 abgeschieden hat.

Monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}769 : 1 : 2{,}628; \quad \beta = 102^0\,42'.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $q\{011\}$, letzteres selten. Marignac beschrieb die Krystalle als einfach-monoklin; er beobachtete theils dünne Tafeln, theils oktoëderähnliche, auch rhomboëderähnliche Krystalle. Scacchi hielt die letzteren für wirkliche Rhomboëder; Wyrouboff wies auf Grund der optischen Untersuchung den complicirten Zwillingsaufbau nach. Deswegen sind auch die Messungen nicht sehr genau, da insbesondere Krystalle mit einer einheitlichen Basis nicht zu erhalten sind.

	Berechnet:	Beob. Marignac:
$c : a = (001) : (100) =$	77°19′	77° 0′
$c : \varrho = (001) : (\bar{1}01) =$	—	*65 4
$c : o = (001) : (111) =$	—	*65 45
$c : \omega = (001) : (\bar{1}11) =$	77 7	77 12
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*105 4
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (\bar{1}11) =$	63 53	64 0 ca.
$c : q = (001) : (011) =$	68 41	68 20
$a : o = (100) : (111) =$	58 8	—
$a : q = (100) : (011) =$	85 25	—
$a : \omega = (100) : (11\bar{1}) =$	65 14	—

Verhalten beim Erwärmen.

Spaltblättchen parallel der Basis, welche ursprünglich nur drei Sectorenpaare zeigten, zerfallen beim langsamen Erwärmen in zahlreiche Zwillingslamellen. Beim stärkeren Erwärmen hindert jedoch Trübwerden der Krystalle die Beobachtung stark. Deswegen war auch ein einaxiges Bild nicht zu beobachten. Es treten nur wenige klare Flecken auf, die in der Hitze im polarisirten Lichte dunkel blieben und deshalb voraussichtlich einaxig waren. Die Temperatur, bei der vollständige Umwandlung eintritt, liegt sehr hoch; so waren gegen 200° die Krystalle noch nicht einaxig. Beim Abkühlen hellen sich die klar gebliebenen dunkeln Flecken wieder auf und zerfallen in Zwillingslamellen.

Isomorphe Mischungen von $(SO_4)_2K_3H$ und $(SO_4)_2(NH_4)_3H$.

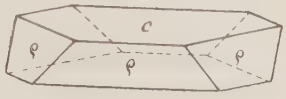
Was beim reinen Kaliumsulfat nicht gelang, nämlich der sichere Nachweis der trigonalen Form, suchte ich durch Mischungen mit dem Ammonsalz zu erreichen. Zu den Mischungsversuchen dienten Lösungen, welche die Salze $SO_4(NH_4)H$ und SO_4KH in verschiedenen Mengen enthielten; zum Nachweis der Mischbarkeit diente das spec. Gewicht der abgeschiedenen Krystalle, das in der eingangs beschriebenen Weise bestimmt wurde. Die Krystalle wurden durch langsames Abkühlen der Lösungen erhalten. Es schieden sich hierbei immer zuerst Mischkrystalle der neutralen Salze ab; dann wurden Blättchen von hexagonalem Umriss, mit Zwillingssectoren, oft auch mit complicirterer Zwillingslamellirung, erhalten; es waren dies die gewünschten Mischkrystalle. Die aus einer Lösung abgeschiedenen Krystalle zeigten nur geringe Schwankungen im spec. Gewicht; sie waren also jedes Mal alle von ähnlicher Zusammensetzung. Die aus drei Lösungen erhaltenen Blättchen hatten die spec. Gewichte 2,522; 2,305; 2,229. Die Krystalle vom spec. Gew. 2,229 wurden einer Analyse unterworfen. 0,6354 g Substanz gaben 1,0578 g SO_4Ba, entsprechend 68,60 % SO_4. Die Zusammensetzung, die natürlich nur als eine Durchschnittszusammensetzung gelten kann, ist also 55,35 % $(SO_4)_2(NH_4)_3H$ und 44,65 % $(SO_4)_2K_3H$.

Das Verhalten dieser Blättchen beim Erwärmen ist nun vollkommen analog dem des reinen $(SO_4)_2(NH_4)_3H$. Die lebhaften Interferenzfarben, die ein Sector ursprünglich zeigte, gingen unter zunehmender Verzwillingung allmählich in grauweiss über, schliesslich blieb das Blättchen zwischen gekreuzten Nicols dunkel. Dabei waren die Krystalle vollständig klar geblieben. Im Konoskop erwiesen sich die Blättchen als optisch einaxig-negativ, mit genau senkrecht austretender optischer Axe. Beim Abkühlen traten die Zwillingslamellen wieder auf. Aus dem Verhalten der Mischkrystalle folgt zugleich, dass auch $(SO_4)_2K_3H$ in der Wärme einaxig-negativ ist.

Saures Thallosulfat $(SO_4)_2Tl_3H$.

Zuerst erhalten von Stortenbeker (loc. cit.) in dünnen hexagonalen Blättchen. Messbare Krystalle erhielt ich aus einer warmen, stark schwefelsauren Lösung von Thallosulfat beim langsamen Abkühlen.

Fig. 8.



Trigonal. $a = 42^0 55'$.

Beobachtete Formen: $c\ \{111\}$, $\varrho\ \{110\}$ (Fig. 8). Perlmutterglänzende Krystalle, dünntafelig nach c.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : \varrho = (111) : (110) =$	—	*65° 1′
$\varrho : \varrho = (110) : (101) =$	103°26′	103 26

Spaltbarkeit nach (111); Doppelbrechung mittelstark; einaxig-negativ.

Auftreten von monoklinen Zwillingslamellen war bei diesem Salze beim Abkühlen auf — 22° nicht zu beobachten. Dagegen schieden sich beim Abkühlen einer Lösung auf ca. 0° Blättchen mit Sectorenbildung, herrührend von sich durchkreuzenden Drillingen, ab, die sich jedoch beim Herausnehmen aus der Lösung sofort trübten. Also bestehen auch hier Krystalle, die ein zweiaxiges Bild zeigen.

Saures selensaures Kali $(SeO_4)_2K_3H$.

Topsöe erhielt aus einer Lösung, die auf 1 Mol. SeO_4K_2 1 Mol. SeO_4H_2 enthielt, dünne Blättchen; er vermuthet für sie die obige Formel, giebt jedoch keine Untersuchung derselben. Ich habe nun nach der Angabe von Topsöe Blättchen erhalten, die nach den Resultaten der krystallographischen Untersuchung völlig analog dem Salz $(SO_4)_3K_3H$ zusammengesetzt sind. Die Blättchen zeigen pseudohexagonalen Umriss und erweisen sich im polarisirten Lichte als aus drei Sectorenpaaren bestehend; die Sectoren entsprechen monoklinen Zwillingsindividuen mit einheitlicher Auslöschung, die in ihrer Anordnung ganz dem monoklinen $(SO_4)_2K_3H$ entsprechen. Oft besteht auch ein Blättchen aus lauter Zwillingslamellen; dieselben gehören drei Systemen an und schneiden sich unter ca. 60°. Manche Partien sind so verzwillingt, dass eine einheitliche Auslöschung überhaupt nicht mehr stattfindet.

Das Verhalten beim Erwärmen ergiebt ebenfalls die Zugehörigkeit zur Gruppe der eben beschriebenen Salze. Beobachtet man ein einheitliches Individuum im parallelen Lichte, so treten allmählich zahlreiche Zwillingslamellen auf, die sich mit steigender Temperatur vermehren. Gegen 75° tritt Dunkelheit zwischen gekreuzten Nicols ein. Im Konoskop ist genau senkrecht zum Blättchen ein einaxiges Bild zu beobachten; die trigonalen Krystalle besitzen negative Doppelbrechung. Geschieht die Erwärmung rasch, so werden, wie beim Sulfat, die Krystalle meist trüb und undurchsichtig; durch langsames Erwärmen lässt sich dies jedoch vermeiden, und die Krystalle bleiben vollständig klar und durchsichtig. Oft war mikroskopisch das Auftreten der Lamellen nicht sicher zu erkennen; dafür zeigten die Interferenzfarben, die während des Erwärmens auftreten, dass eine stetige Aenderung in dem Objecte vor sich ging. Ein Blättchen, das bei gewöhnlicher Temperatur eine einheitliche rothe Interferenzfarbe zeigte, gab beim Erwärmen der Reihe nach, vollkommen einheitlich, jedoch ohne scharfen Uebergang, die Farben orange, gelb, grün, blau und dann grauweiss, bis das Blättchen schliesslich dunkel blieb. Beim Abkühlen gingen die trigonalen Krystalle wieder in monokline Zwillinge über.

Saures selensaures Ammonium $(SeO_4)_2(NH_4)_3H$.

Aus einer Lösung von 1 Mol. $SeO_4(NH_4)_2$ auf 1 Mol. SeO_4H_2 wurden dünne Blättchen erhalten. Die Analyse derselben ergab die Formel $(SeO_4)_2(NH_4)_3H$.

Zwecks einer Analyse wurde die Lösung des Salzes zuerst mit Salzsäure gekocht und die selenige Säure zu Selen mit SO_3H_2 reducirt. 0,5011 g Substanz gaben 0,2302 g *Se* oder 45,95% *Se*; ber. für $(SeO_4)_2(NH_4)_3H$ 46,33% *Se*. Messbare Krystalle waren nicht zu erhalten, da die Lösung sehr zur Uebersättigung neigt.

Die Krystalle waren sechsseitige Blättchen, perlmutterglänzend, besassen also eine vollkommene Spaltbarkeit. Im Konoskop erwiesen sie sich als optisch einaxig-negativ. Sie sind hiernach ohne Zweifel in die Reihe der vorher beschriebenen Salze zu stellen und gehören dem trigonalen Systeme an.

Eine Umlagerung in monokline Zwillingslamellen war beim Abkühlen auf — 22° nicht zu beobachten.

Im Vorausgehenden wurde für eine Reihe von isomorphen Substanzen gezeigt, dass dieselben in zwei, durch den Symmetriegrad verschiedenen Formen auftreten; die eine ist monoklin, die andere trigonal. Da von beiden Formen, wenn auch nur bei einem einzigen Körper, Messungen vorliegen, so ist dadurch ein Vergleich derselben ermöglicht. Wir sehen, dass beide Formen einander nicht nur in den Winkeln sehr nahe stehen, sondern dass auch die Flächencombinationen sehr ähnlich sind. Bei $(SO_4)(NH_4)_3H$ wurden hauptsächlich die Formen {001}, {100} und {11$\bar{1}$} beobachtet, meist noch mit {111}. Beim Thalliumsalz wurden die Formen {111}, {110} beobachtet. Stellt man das Ammonsalz und das Thalliumsalz neben einander, so sieht man, dass {001} des ersteren gleich der trigonalen Basis {111} ist; ebenso {111} + {10$\bar{1}$} = dem trigonalen {110}, und {100} + {11$\bar{1}$} = {100}, welch letzteres allerdings nicht beobachtet ist. Die Aehnlichkeit der Winkel ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung.

	$(SO_4)_2Tl_3H$		$(SO_4)_2(NH_4)_3H$	$(SO_4)_2K_3H$
(111) : (110)	= 65° 1′	(001) : (111)	= 66°10′	65°45′
		(001) : ($\bar{1}$01)	65 27	65 4
(110) : (100)	57 30 (ber.)	(100) : (111)	57 58	58 8
(110) : (101)	103 36	(111) : (1$\bar{1}$1)	104 56	105 4
(111) : (100)	76 53 (ber.)	(001) : (100)	77 54	77 19
		(001) : ($\bar{1}$11)	77 9	77 7

Die beiden Modificationen sind also hiernach einander vollkommen analog und unterscheiden sich nur durch den Symmetriegrad.

Aus dem Verlaufe der Umwandlung, besonders bei $(SO_4)_2(NH_4)_3H$ und bei $(SeO_4)_2K_3H$, hat sich ergeben, dass der Uebergang ein stetiger ist. Bei $(SO_4)_2(NH_4)_3H$ beginnt die Zwillingslamellirung bei ca. 50° und schreitet mit der Temperatur langsam weiter; steigert man die Temperatur nicht höher, so bleibt auch die Zwillingslamellirung; neue Lamellen treten

nicht auf. Bei jeder Temperatur bestehen die Krystalle aus derselben ursprünglichen monoklinen Substanz, nur der Grad der Verzwillingung ändert sich mit der Temperatur. Die kleinsten Theilchen, an denen die physikalischen Eigenschaften einer Substanz haften, sind also bei jeder Temperatur die gleichen. Trotzdem haben wir es, wenn wir nur den Anfangs- und Endzustand betrachten, mit einheitlichen Krystallen zu thun, die als solche durch ihre Symmetrie wohl charakterisirt sind. Trigonales Thalliumsulfat $(SO_4)_2Tl_3H$ bezeichnen wir mit demselben Rechte als trigonal, mit dem wir etwa den Turmalin als trigonal bezeichnen; ebenso liegt die Sache bei einem monoklinen Krystalle des Ammoniumsalzes. Wir haben also hier den Fall, dass eine Substanz in zwei Formen krystallisirt, die krystallographisch als verschieden zu betrachten sind, wenn auch eine grosse Winkelähnlichkeit zwischen ihnen besteht, deren Verschiedenheit sich aber sonst in keiner physikalischen Eigenschaft äussert; es sind vielmehr beide Formen physikalisch vollkommen identisch.

Infolge der physikalischen Identität der beiden Formen ist die Erklärung der Erscheinung durch Polymorphie ausgeschlossen. Scacchi[1]) hat bereits einen speciellen Fall von Polymorphie unterschieden und denselben Polysymmetrie genannt: »Polysymmetrie ist die Eigenschaft gewisser Körper, dieselbe Krystallform mit verschiedenem Symmetriegesetz und verschiedenen physikalischen Eigenschaften zu haben« (z. B. Verschiedenheit in der Löslichkeit). Die Begriffe Polymorphie und Polysymmetrie sind also nach Scacchi nicht wesentlich verschieden, also ist der Ausdruck Polysymmetrie nicht auf die fragliche Erscheinung anwendbar. Erst Wyrouboff[2]) hat eine gewisse Gruppe von Körpern von den wirklichen polymorphen Substanzen unterschieden. Diese ersteren Körper treten in zwei nur äusserlich verschiedenen Krystallformen auf; die höher symmetrische Form entsteht aus der mit niedrigerer Symmetrie durch Zwillingsbildung. Diese Erscheinung bezeichnet Wyrouboff mit dem Ausdrucke Pseudosymmetrie. Zu den von Wyrouboff untersuchten Substanzen gehören besonders Körper mit optischem Drehungsvermögen. Solche Substanzen sind nach der Auffassung von Mallard pseudosymmetrisch und entstehen durch Aufbau aus zweiaxigen Zwillingsindividuen. Wyrouboff[3]) ist es gelungen, für eine Reihe von solchen Körpern, je nach den Krystallisationsbedingungen, die niedriger symmetrische, zweiaxige Form nachzuweisen. Als Charakteristikum der Pseudosymmetrie bezeichnet Wyrouboff, dass bei höherer Temperatur der pseudosymmetrische Körper seine wirkliche

1) Nach der Uebersetzung von Rammelsberg, Zeitschr. d. d. geolog. Ges. 1865, **17**, 35.

2) Bull. soc. min. franç. 1890, **13**, 277; 1891, **14**, 233; Ref. diese Zeitschr. **22**, 191.

3) Ebenda 215; Ref. diese Zeitschr. **21**, 277.

Symmetrie annimmt[1]). Es tritt also bei höherer Temperatur immer Zerfall in die niedriger symmetrische Form ein.

Die vorliegende Erscheinung hat nun in dem Verlaufe der Umwandlung ohne Zweifel mit den Erscheinungen der Pseudosymmetrie grosse Aehnlichkeit. Lassen wir die Beschränkung von Wyrouboff betreffs der Reihenfolge der verschiedenen Formen fallen, so können wir die Bezeichnung Pseudosymmetrie auch für unseren Fall annehmen. Es sei hier bemerkt, dass ganz dieselbe Auffassung wohl auch für die polymorphen Silicowolframate von der allgemeinen Formel $(12WO_3.SiO_2)_3.2R_2O_3.3\times 27H_2O$, wobei $R = Ce, La, Di$[2]), Anwendung finden kann. Dieselben sind monoklin, mit pseudotrigonaler Ausbildung, bei höherer Temperatur trigonal; ebenso ist oft Zwillingsbildung vorhanden. Doch giebt hier Wyrouboff keine näheren Angaben über das Verhältniss, in dem die beiden Formen zu einander stehen; doch sind die von ihm beschriebenen Erscheinungen ganz analog den bei den Sulfaten beobachteten.

Nach den vorausgehenden Versuchen kann also ein Körper in zwei ganz verschiedenen Formen krystallisieren, die nach den krystallographischen Methoden als einheitliche, wohlcharakterisirte Individuen zu bezeichnen sind, ohne sonst in physikalischer Hinsicht irgend eine Verschiedenheit zu zeigen. Die Ursache, warum im einen Fall ein wirklich trigonaler Krystall, im anderen ein einheitlicher monokliner Krystall entsteht, muss also aus den Gesetzen erklärt werden, nach denen überhaupt ein krystallisirtes Individuum mit bestimmter Symmetrie zu Stande kommt. Man nimmt an, dass ein Krystall aus kleinsten Theilchen, den physikalischen Molekülen, aufgebaut ist; diese Theilchen sind nach verschiedenen Punktsystemen angeordnet. Die physikalischen Moleküle bestimmen die physikalischen Eigenschaften einer Substanz, Schmelzpunkt, Löslichkeit, spec. Gewicht u. s. w. Im vorliegenden Falle ist nun für beide Formen dieses physikalische Molekül dasselbe; nur die Gruppirung, die sich in dem Grade der Symmetrie äussert, ist verschieden. Mallard hat die Vermuthung angedeutet, dass allgemein ein höher symmetrischer Krystall durch Zwillingsbildung aus niedriger symmetrischen Individuen aufgebaut werden kann. Ich glaube nun, dass diese Ansicht Mallard's einerseits eine Erklärung für unsere fragliche Erscheinung liefert und dass andererseits die hier beobachteten Thatsachen für die Mallard'sche Anschauung über den Krystallbau eine Stütze bieten. Der stetige Uebergang des monoklinen Krystalls durch allmählich sich steigernde Verzwillingung in den vollkommen trigonalen Zustand zeigt, wie der Aufbau zweier durch ihre Symmetrie vollkommen verschiedener Krystalle aus einem und demselben physikalischen Molekül

1) l. c. S. 291.

2) Wyrouboff, Bull. soc. min. franç. 1896, **19**, 219; Ref. diese Zeitsch. 1898, **29**, 667.

mit seinen charakteristischen Eigenschaften erfolgen kann. Was andererseits die Mallard'sche Theorie anlangt, so ist für die trigonale Form der Beweis erbracht, dass dieselbe aus ursprünglich monoklinen Individuen durch innige Verzwillingung entstanden ist. Es ist sonach wenigstens der Beweis erbracht, dass die Mallard'sche Theorie auch wirklich praktisch eintreten kann; ob sie allgemein für alle höher symmetrischen Krystalle gilt, ist damit jedoch nicht entschieden. Deswegen soll auch für die im Vorausgehenden beschriebene Erscheinung die von Wyrouboff gewählte Bezeichnung beibehalten werden; bei allgemeiner Gültigkeit der Mallard'schen Theorie würde allerdings ein wirklicher Unterschied nicht bestehen zwischen pseudosymmetrischen Körpern und Körpern, bei denen bisher nur eine Symmetrieklasse beobachtet wäre. In beiden Fällen wäre das Charakteristikum des betreffenden Körpers dasselbe, nämlich das ihm eigene physikalische Molekül. Als Definition für einen pseudosymmetrischen Körper ergiebt sich hiernach: Pseudosymmetrisch ist ein Körper, bei dem ein und dasselbe physikalische Molekül, welches der Träger der für die Substanz charakteristischen physikalischen Eigenschaften ist, in zwei oder mehreren, nur krystallographisch verschiedenen Formen auftritt. Die Ursache der Pseudosymmetrie liegt in dem verschiedenen Grade der Verzwillingung, in Folge deren aus einem und demselben physikalischen Molekül krystallographisch verschiedene Formen entstehen. Es scheint Regel zu sein, dass bei einem pseudosymmetrischen Körper die verschiedenen Formen grosse Aehnlichkeit in Winkeln und Combination zeigen.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Abhandlung umfasst die Untersuchung einer Reihe von Körpern, welche in mehreren krystallographisch verschiedenen Formen auftreten. Für die grössere Anzahl derselben hat sich ergeben, dass der Uebergang der verschiedenen Formen in einander discontinuirlich verläuft, verbunden zugleich mit einer Unstetigkeit in den übrigen physikalischen Eigenschaften. Diese Körper gehören zur Gruppe der polymorphen Substanzen. Bei einer zweiten Gruppe dagegen ist der Uebergang ein stetiger: die eine Form entsteht aus der anderen unter mit der Temperatur sich stetig steigernder Verzwillingung, woraus sich ergiebt, dass auch die beiden Endglieder sich nur in der äusseren krystallographischen Form, nicht aber in sonstigen physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Das Verhältniss solcher Formen zu einander wird nach dem Vorgange von Wyrouboff als Pseudosymmetrie bezeichnet. Die Frage nach der Unterscheidung zwischen Polymorphie und Pseudosymmetrie ergab sich in den untersuchten Fällen leicht aus der directen Beobachtung der stetig verlaufenden Umwandlungserscheinungen. Die Beobachtung eines stetigen Verlaufs der Umwandlung ist auch das einzige Mittel, das eine sichere Unterscheidung von

Pseudosymmetrie und Polymorphie gestattet. Ist dieses nicht zu beobachten, so haben wir kein sicheres Mittel, welches die beiden Erscheinungen zu unterscheiden gestattet. Dass die Untersuchung physikalischer Eigenschaften nicht absolut sicher ist, ergiebt sich daraus, dass ja auch bei polymorphen Modificationen diese physikalischen Unterschiede so gering sein können, dass sie innerhalb der Fehlergrenze unserer gewöhnlichen Beobachtungsmethoden liegen.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. P. von Groth, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, für das rege Interesse an derselben und für seine freundliche Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.